

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年7月22日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/061525 A1(51) 国際特許分類⁷: G03F 7/004, 7/039, C08F 4/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016640

(22) 国際出願日: 2003年12月24日 (24.12.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-383840
2002年12月28日 (28.12.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-8410
東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西村 功
(NISHIMURA, Isao) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都
中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
Tokyo (JP). 藤原 考一 (FUJIWARA, Kouichi) [JP/JP]; 〒
104-8410 東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR
株式会社内 Tokyo (JP). 小林 英一 (KOBAYASHI, Ei-
ichi) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁
目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 下川
努 (SHIMOKAWA, Tsutomu) [JP/JP]; 〒104-8410 東
京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式
会社内 Tokyo (JP). 中村 敦 (NAKAMURA, Atsushi)
[JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区築地五丁目6番
10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 米田 英司(YONEDA, Eiji) [JP/JP]; 〒104-8410 東京都中央区
築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP). 王
勇 (WANG, Yong) [CN/JP]; 〒104-8410 東京都中央区
築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).(74) 代理人: 和気 操 (WAKI, Misao); 〒511-0811 三重県桑
名市磯町625番地 Mie (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 補正書・説明書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物

(57) Abstract: A radiation-sensitive resin composition comprising: a resin having acid-dissociable groups which is insoluble or sparingly soluble in alkalis, has a specific structure that makes the resin alkali-soluble by the action of an acid, and is obtained by living radical polymerization; and a radiation-sensitive acid generator, wherein the ratio of the weight-average molecular weight to the number-average molecular weight of the resin having acid-dissociable groups [(weight-average molecular weight)/(number-average molecular weight)] is 1.5 or lower.

(57) 要約: アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる特定の構造を有し、リビングラジカル重合により得られる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、上記酸解離性基含有樹脂の重量平均分子量と数平均分子量との比 (重量平均分子量/数平均分子量) が1.5よりも小さい感放射線性樹脂組成物。

明 細 書

感放射線性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関し、特にKrFエキシマレーザーあるいはArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用できる感放射線性樹脂組成物に関する。

10

背景技術

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近ではArFエキシマレーザー（波長193nm）、F₂エキシマレーザー（波長157nm）等を用いた200nm程度以下のレベルでの微細加工が可能ナリソグラフィ技術が必要とされている。このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射により酸を発生する成分である酸発生剤とによる化学増幅効果を利用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が数多く提案されている。

15

例えば、感放射線性樹脂組成物として、2-アルキル-2-アダマンチル基、または1-アダマンチル-1-アルキルアダマンチル基で保護されたアルカリ可溶性を有し、それ自身ではアルカリに不溶または難溶であるが、酸の作用でアルカリに易溶となる樹脂と特定のスルホニウム塩系酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物（特許文献1参照）。特定の基板密着性脂環式エステルと特定の脂環式骨格を有する酸脱離性のエステルに、第3成分として上記2成分の中間の極性を持つ特定の脂環式エステルを加えて3元共重合させたフォトレジスト用高分子化合物（特許文献2参照）、同じく脂環式骨格を有する特定構造の3種の単量体ユニットを特定の割合で含む樹脂（特許文献3参照）等が知られている。

20

25

【特許文献1】特開2002-156750号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開2002-145955号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開2002-201232号公報（特許請求の範囲）

5 しかしながら、半導体分野において、従来より高い集積度が求められるようになると、レジストである感放射線性樹脂組成物はより優れた解像度が必要とされるようになってきた。さらに微細なパターンニングにおいて、製造上のロットバラツキに与える原料の繰り返し精度が求められている。また、同時により微細化が進むにつれて、現像時に発生する微少な欠陥がデバイス設計において致命的な欠陥になる事例が数多く見られてきた。このような事態に対処させるために、レジ
10 ストとしての解像度および露光量依存性などのプロセスマージンを向上させる開発は当然進めているが、現像時に発生する微少な欠陥が構成成分である樹脂に起因すると考え、そのレジスト溶剤への溶解性を高めることも急務となってきた
15 いる。

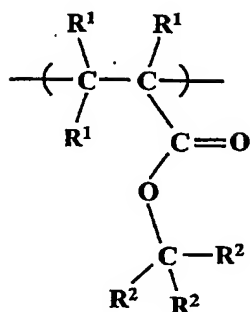
15 発明の開示

本発明は、このような問題に対処するためになされたもので、特定の分子量分布を有する（メタ）アクリル系重合体、およびこの重合体を用いることにより、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、レジスト溶剤への溶解
20 性に優れ、現像後のパターン側壁のラフネスを低減するとともに、製造安定性を高めることを可能にする感放射線性樹脂組成物の提供を目的とする。

本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、

25 上記酸解離性基含有樹脂は、下記式（1）で表される繰り返し単位を含み、重量平均分子量（以下Mwと略称する）と数平均分子量（以下Mnと略称する）との比（Mw/Mn）が1.5よりも小さいことを特徴とする。

本発明において、MwおよびMnは、それぞれゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によるポリスチレン換算平均分子量をいう。



(1)

式(1)において、 R^1 は互いに独立に水素、メチル基、トリフロロメチル基あるいはヒドロキシメチル基を表し、 R^2 は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつ R^2 の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの R^2 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^2 が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。

また、上記酸解離性基含有樹脂がリビングラジカル重合開始剤を用いて得られる重合体であることを特徴とする。

また、上記酸解離性基含有樹脂は、該樹脂を構成する各繰り返し単位がランダムに重合された重合体であることを特徴とする。

リソグラフィ技術における微少な欠陥が生じる原因について研究したところ、基板製造上のロットバラツキに与える酸解離性基含有樹脂の分子量分布の変動寄与の大きいことが分かった。すなわち分子量分布を小さくする必要があることが分かった。また、レジストである感放射線性樹脂組成物を構成する樹脂成分のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの溶媒に対する溶解性に原因があることが分かった。本発明はこのような知見に基づくものである。

本発明は、リビングラジカル重合開始剤を用いることにより、 M_w/M_n の値を1.5よりも小さくすることができ、これにより、酸解離性基含有樹脂の分子

量分布の変動を小さくできた。また、酸解離性基含有樹脂がランダム重合体であることにより、溶剤に対する溶解性が向上する。

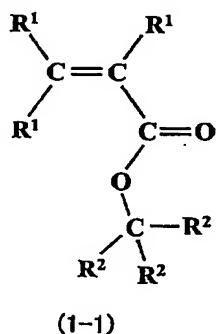
その結果、本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性放射線、特に、A r F エキシマレーザー（波長 193 nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状も良好であるレジストとしての基本的性能を有しているだけでなく、第一に、レジスト溶剤への溶解性が極めて高く、第二に、現像後のパターン側壁のラフネスを低減することができる。

10 発明を実施するための最良の形態

リソグラフィ技術における微少な欠陥が生じる原因について研究したところ、基板製造上のロットバラツキに与える酸解離性基含有樹脂の分子量分布の変動寄与の大きいことが分かった。すなわち分子量分布を小さくする必要があることが分かった。また、レジストである感放射線性樹脂組成物を構成する樹脂成分

15 のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの溶媒に対する溶解性に原因があることが分かった。本発明はこのような知見に基づくものである。

式（1）で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式（1-1）で表される（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。



20 上記式（1-1）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ式（1）における R^1 および R^2 と同一である。

R^2 における、炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、または少なくとも1つが脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるい

は、何れか2つの R^2 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体としては、例えばビシクロ[2.2.1]ヘプタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン、アダマンタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルカン類等に由来する脂環族環からなる基；

5 これら脂環族環からなる基を例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上で置換した基等が挙げられる。

10 また、 R^2 の1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、ヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～

15 4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシル基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノメチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上あるいは1個以上有する基が挙げられる。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

20

また、 R^2 の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。

25 これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基が好ましい。

式(1)中の $-C(R^2)_3$ を形成する官能基側鎖として好ましいものを挙げると、1-メチル-1-シクロペンチル基、1-エチル-1-シクロペンチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル基、1-エチル-1-シクロヘキシル基、2-

メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-n-プロピルアダマンタン-2-イル基、2-n-プロピル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-イソプロピルアダマンタン-2-イル基、2-イソプロピル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル基、2-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル基、8-メチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル基、8-エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル基、4-メチル-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イル基、4-エチル-テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イル基、1-(ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)-1-メチルエチル基、1-(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル)-1-メチルエチル基、1-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イル)-1-メチルエチル基、1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル基、1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル基、1,1-ジシクロヘキシルエチル基、1,1-ジ(ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)エチル基、1,1-ジ(トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル)エチル基、1,1-ジ(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イル)エチル基、1,1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチル基等が挙げられる。

また、式(1-1)で表される繰り返し単位を与える単量体の中で、好適な例を以下に挙げる。

(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸1-エチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-メチル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチル3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、

(メタ) アクリル酸 2-n-プロピル-アダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 2-n-プロピル 3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 2-イソプロピル アダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 2-イソプロピル 3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、

5 (メタ) アクリル酸 2-メチル アダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 2-メチル ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 2-エチル ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸 8-メチル トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-イルエステル、(メタ) アクリル酸 8-エチル トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-

10 -8-イルエステル、(メタ) アクリル酸 4-メチル テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸 4-エチル テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸 1-(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル)-1-メチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-(トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-イル)-1-

15 -メチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-(テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-(アダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジシクロヘキシルエチルエステル、(メタ)

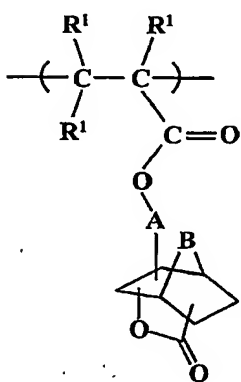
20 アクリル酸 1, 1-ジ (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エチルエステル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジ (トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカ-8-イル) エチルエステル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジ (テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカ-4-イル) エチルエステル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジ (アダマンタン-1-イル) エチルエステルが挙げられる。

25

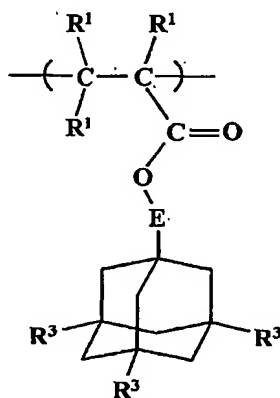
上記式 (1-1) で表される繰り返し単位を与える単量体の中で、特に好適な単量体としては、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-エチル-1-シクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-シクロヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸 1-エチル

- ー1ーシクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸2ーメチルアダマンタンー2ーイルエステル、(メタ)アクリル酸2ーエチルアダマンタンー2ーイルエステル、(メタ)アクリル酸2ーnープロピルアダマンタンー2ーイルエステル、(メタ)アクリル酸2ーイソプロピルアダマンタンー2ーイルエステル、(メタ)アクリル酸1ー(アダマンタンー1ーイル)ー1ーメチルエチルエステルが挙げられる。これらは単独でも混合しても使用できる。

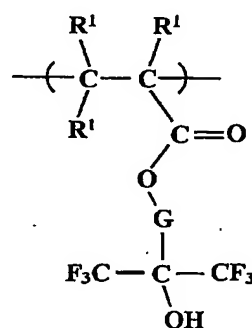
- 本発明に係る M_w/M_n が1.5よりも小さい酸解離性基含有樹脂は、式(1)で表される繰返し単位とともに、下記式(2)～式(7)で表される繰返し単位の少なくとも1つ以上から選ばれた繰返し単位を含むことが好ましい。



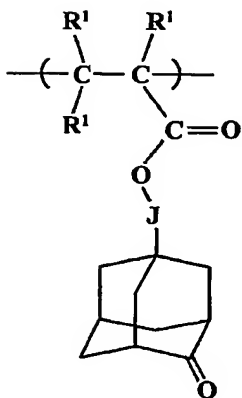
(2)



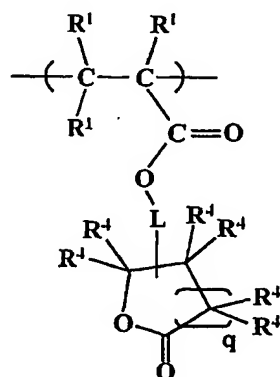
(3)



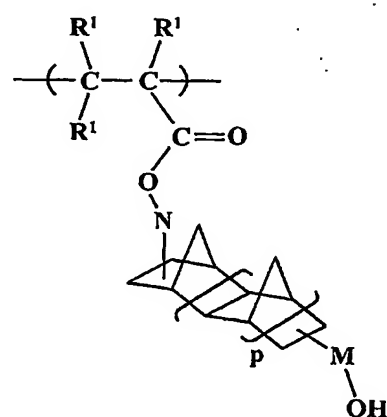
(4)



(5)



(6)



(7)

上記式(2)～(7)において、 R^1 は式(1)における R^1 と同一である。

式(2)において、Aは単結合もしくは炭素数1～6の置換基を有していてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、モノまたはジアルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表し、Bは単結合もしくは炭素数1～3の置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキルオキシ基、酸素原子を表す。

- 5 式(3)において、Eは単結合もしくは炭素数1～3の2価のアルキル基を表し、 R^3 は相互に独立に水酸基、シアノ基、カルボキシ基、 $-COOR^5$ 、または $-Y-R^6$ を表し、 R^5 は水素原子あるいは炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数3～20の脂環式のアルキル基、Yは相互に独立に単結合もしくは炭素数1～3の2価のアルキレン基を表し、 R^6 は相互に独立
- 10 に水素原子、水酸基、シアノ基、または $-COOR^7$ 基を表す。ただし、少なくとも1つの R^3 が水素原子ではない。EおよびYとしては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられる。

- また、 $-COOR^7$ 基における R^7 としては、水素原子あるいは炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数3～20の脂環式のアルキル
- 15 基を表す。炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基を例示できる。炭素数3～20の脂環式のアルキル基としては、 $-C_nH_{2n-1}$ (*n*は3～20の整数)で表されるシクロアルキル基、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が、また、多
- 20 環型脂環式アルキル基、例えばビスシクロ[2.2.1]ヘプチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカニル基、アダマンチル基等、または、直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上あるいは1個以上でシクロアルキル基または多環型脂環式アルキル
- 25 基の一部を置換した基等が挙げられる。

式(4)において、Gは単結合、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数4～20の2価脂環式炭化水素基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアル

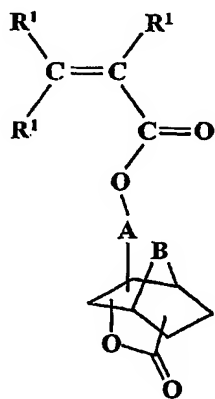
キレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

式(5)において、Jは単結合、炭素数1～20の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。

式(6)において、Lは単結合、炭素数1～20の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、炭素数3～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成したものを表す。qは1または2である。

式(7)において、N、Mはそれぞれ独立して単結合、炭素数1～20の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表す。直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。pは0または1である。

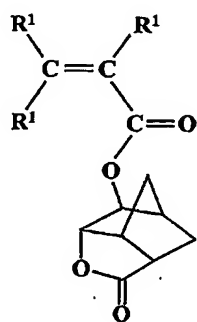
式(2)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(2-1)で表される化合物が挙げられる。



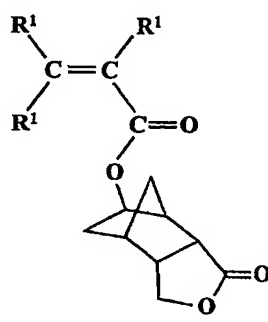
(2-1)

式(2-1)における R^1 は水素原子あるいはメチル基を表し、AおよびBは、式(2)におけるAおよびBと同一である。なお、Aにおける炭素数1~6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基を例示
5 できる。

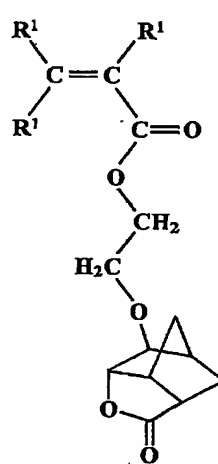
式(2-1)で表される単量体の中で好ましい単量体としては、下記式(2-1-1)~(2-1-7)で表される単量体が挙げられる。



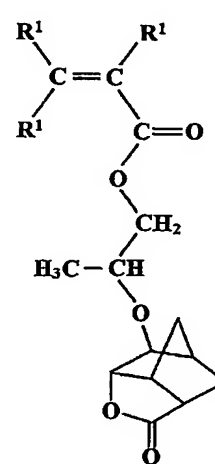
(2-1-1)



(2-1-2)

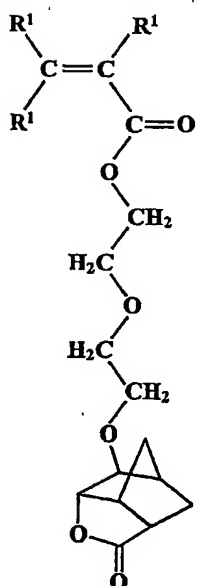


(2-1-3)

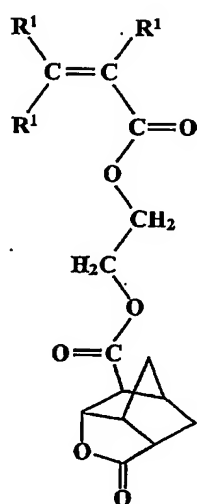


(2-1-4)

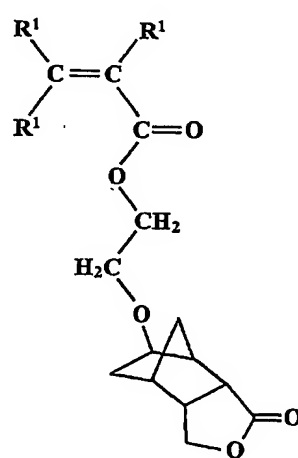
10



(2-1-5)



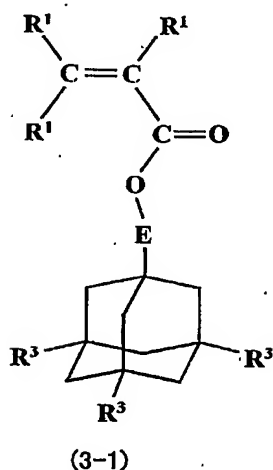
(2-1-6)



(2-1-7)

ここで R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基のいずれかであり、またノルボルナンの橋頭にあたる7位が、上記メチレン基に代わり酸素原子になったものも好ましい単量体として挙げられる。

- 5 式(3)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(3-1)で表される化合物が挙げられる。



- 式(3-1)において、 R^1 は水素原子あるいはメチル基を表し、Eおよび R^3 は式(3)におけるEおよび R^3 と同一である。

式(3-1)で表される単量体の中で好ましい単量体を以下に挙げる。

- (メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタンエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-シアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メ

- タ)アクリル酸 3-シアノ-5-ヒドロキシメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシメチル-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシメチル-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3-シアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3、5-ジシアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3-シアノ-5-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3-シアノ-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3-カルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3、5-ジカルボキシルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3-カルボキシル-5-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3-メトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸 3、5-ジメトキシカルボニルアダマンタン-1-イルメチルエステル、
- 15 (メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3、5-ジヒドロキシ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-シアノ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシメチル-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3、5-ジヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3-シアノ-5-ヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシメチル-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシメチル-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3-シアノ-5-メチルアダマンタン-1-イル

- エステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジシアノ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシル-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジカルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシル-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-メトキシカルボニル-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジメトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、
- (メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-シアノ-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5-ヒドロキシメチル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、
- (メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジシアノ-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5-カルボキシル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-シア

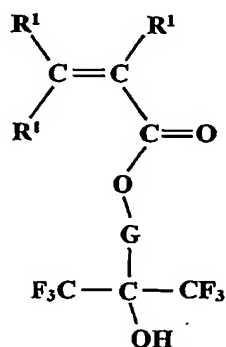
ノ-5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエ
 テル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシル-5-メチルアダマンタン-1-イ
 ルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジカルボキシル-7-メチルア
 ダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシル-
 5 5-メトキシカルボニル-7-メチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、
 (メタ)アクリル酸3-メトキシカルボニル-5-メチルアダマンタン-1-イ
 ルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3、5-ジメトキシカルボニル-7-メ
 チルアダマンタン-1-イルメチルエステル、

(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イ
 10 ルエステル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5、7-ジメチルア
 ダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5、7-ジメチ
 ルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシル-5、
 7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸3-メトキ
 シカルボニル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)ア
 15 クリル酸3-ヒドロキシ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエ
 テル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシメチル-5、7-ジメチルアダマン
 タン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-シアノ-5、7-ジメチ
 ルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシ
 ル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリ
 20 ル酸3-メトキシカルボニル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチル
 エステル等が挙げられる。

式(3-1)で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、(メタ)
 アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル
 25 酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル
 酸3、5-ジヒドロキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリ
 ル酸3-シアノアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3
 -カルボキシアダマンタン-1-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸3
 -ヒドロキシ-5-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル

酸 3、5-ジヒドロキシ-7-メチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3-カルボキシル-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルエステル、(メタ)アクリル酸 3-ヒドロキシ-5、7-ジメチルアダマンタン-1-イルメチルエステル、等が挙げられる。

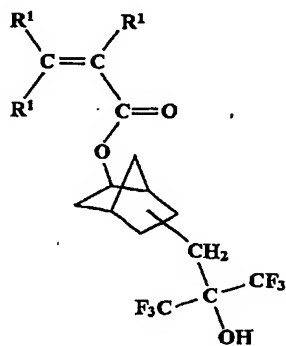
式(4)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(4-1)で表される化合物が挙げられる。



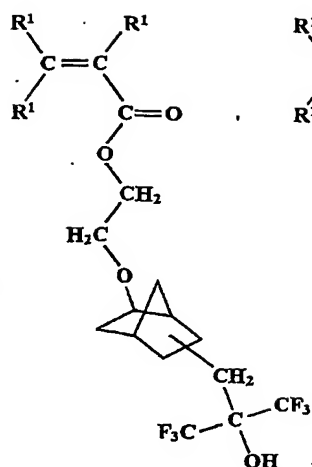
(4-1)

式(4-1)において、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基を表し、Gは式(4)におけるGと同一である。

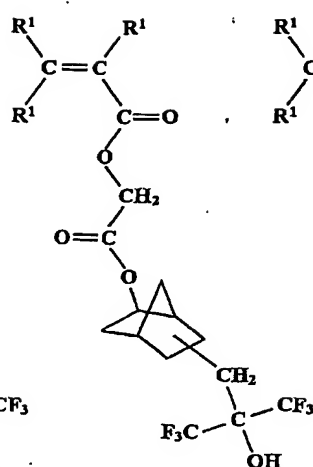
式(4-1)で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、下記式(4-1-1)～式(4-1-8)で表される単量体が挙げられる。



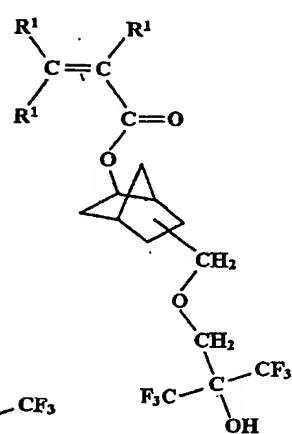
(4-1-1)



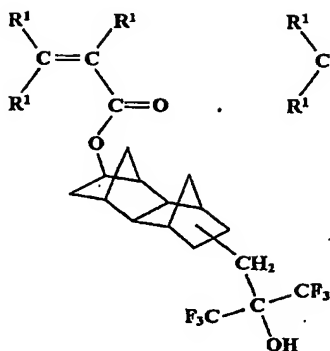
(4-1-2)



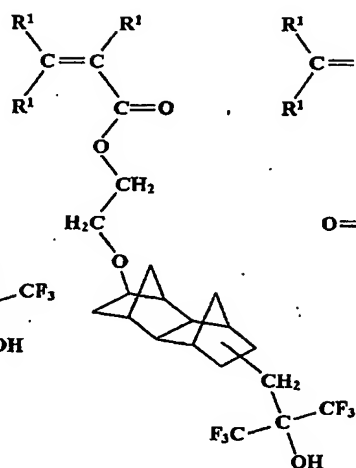
(4-1-3)



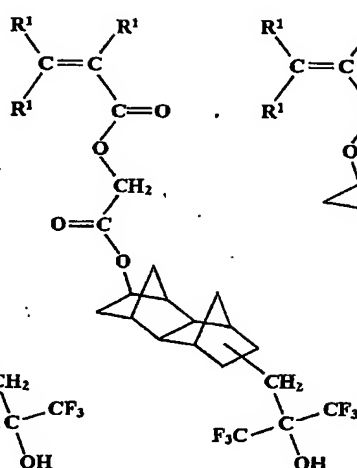
(4-1-4)



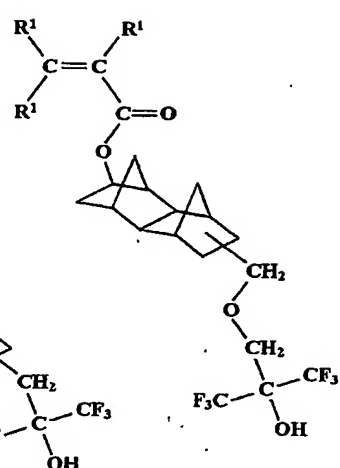
(4-1-5)



(4-1-6)



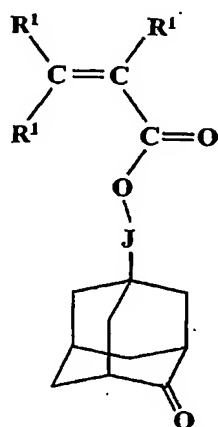
(4-1-7)



(4-1-8)

上式において、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基のいずれかであり、またノルボルナンの橋頭にあたる7位が、上記メチレン基に代わり酸素原子になったものも好ましい単量体として挙げられる。

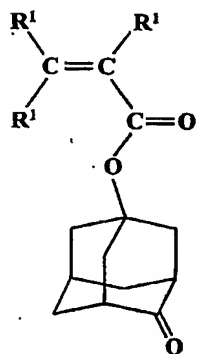
式(5)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(5-1)で表される化合物が挙げられる。



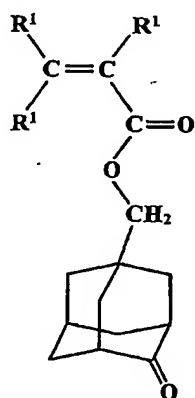
(5-1)

式(5-1)において、 R^1 は水素原子あるいはメチル基を表し、 J は式(5)における J と同一である。

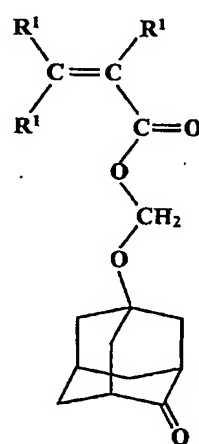
式(5-1)で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、下記式(5-1-1)～式(5-1-4)で表される単量体が挙げられる。



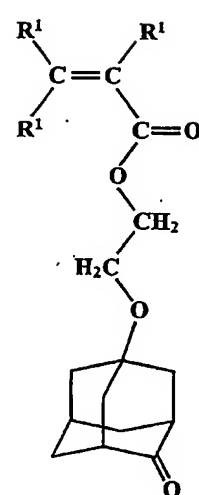
(5-1-1)



(5-1-2)



(5-1-3)

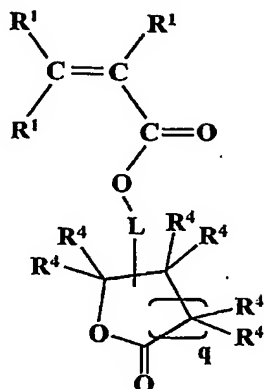


(5-1-4)

上式において、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基のいずれかである。

10

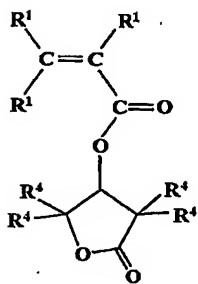
式(6)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(6-1)で表される化合物が挙げられる。



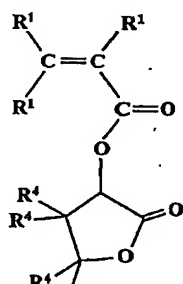
(6-1)

式(6-1)において、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基を表し、 q 、 L および R^4 は式(6)における q 、 L および R^4 と同一である。

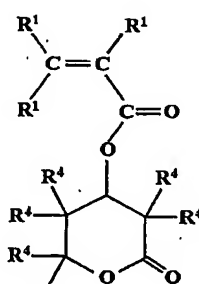
式(6-1)で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、下記式(6-1-1)～式(6-1-15)で表される単量体が挙げられる。



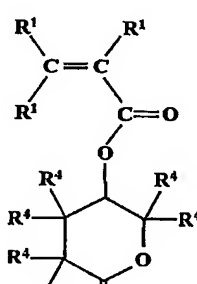
(6-1-1)



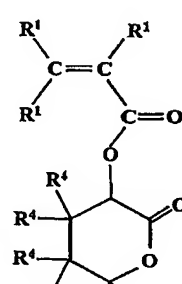
(6-1-2)



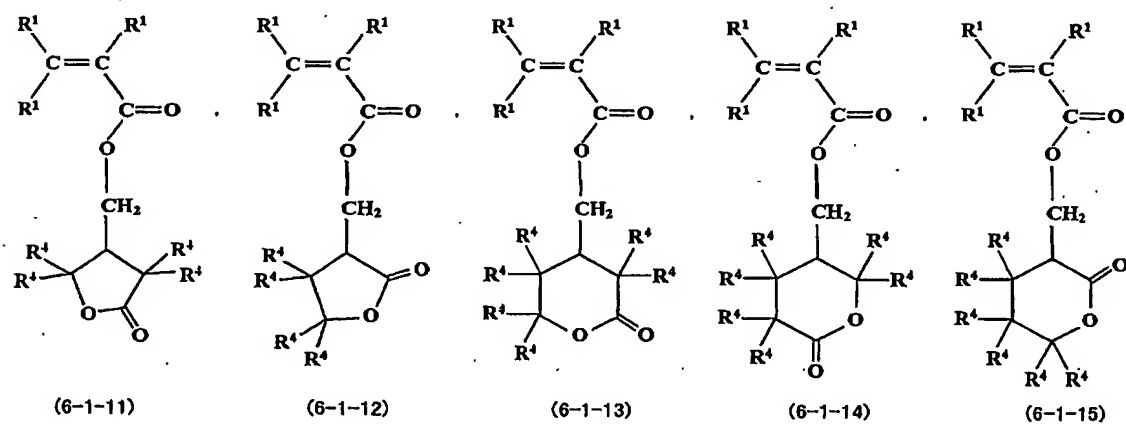
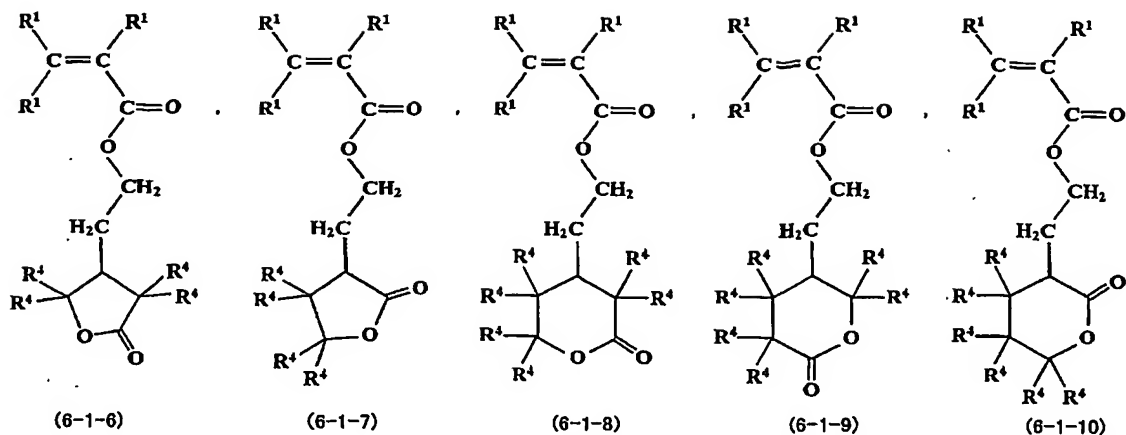
(6-1-3)



(6-1-4)

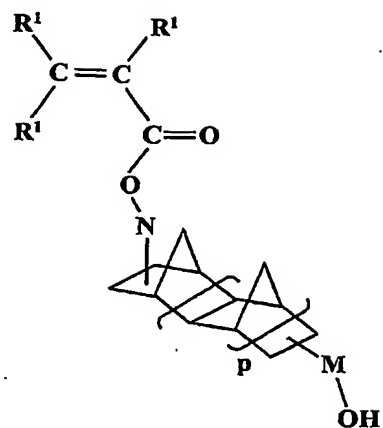


(6-1-5)



上式において、R⁴の好ましい具体例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

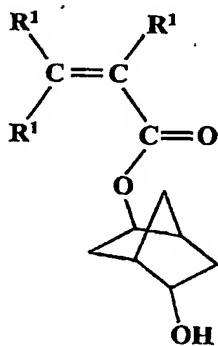
式(7)で表される繰り返し単位を生じさせる単量体としては、式(7-1)で表される化合物が挙げられる。



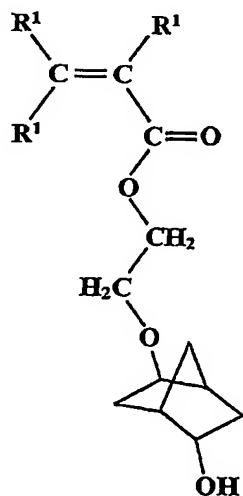
(7-1)

式 (7-1) において、 R^1 は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基またはヒドロキシメチル基を表し、N、Mおよび p は式 (7) における N、Mおよび p と同一である。

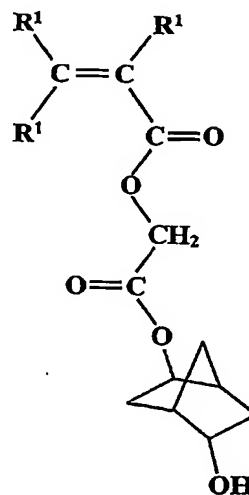
式 (7-1) で表される単量体の中で、特に好適な単量体としては、下記式 (7-1-1) ~ 式 (7-1-9) で表される単量体が挙げられる。



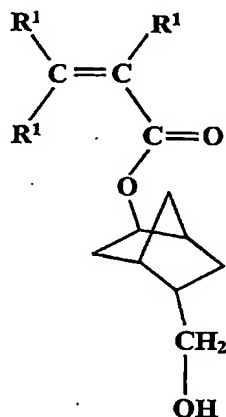
(7-1-1)



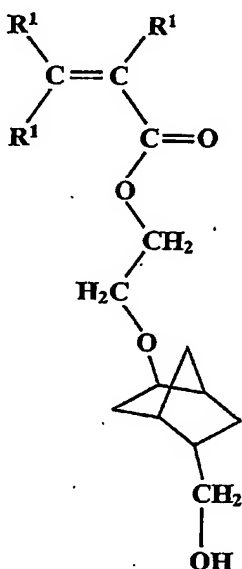
(7-1-2)



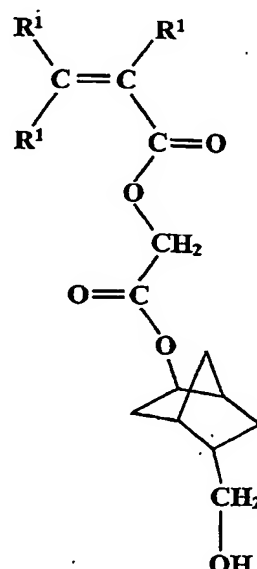
(7-1-3)



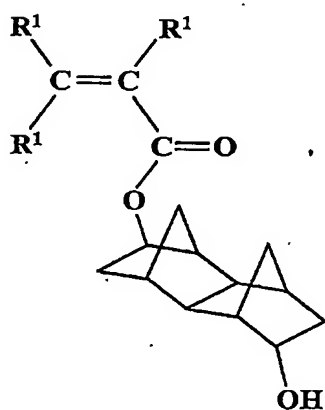
(7-1-4)



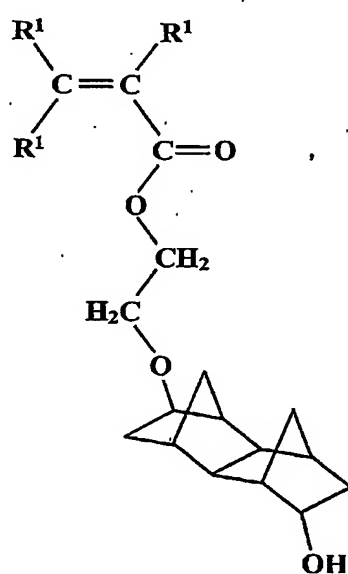
(7-1-5)



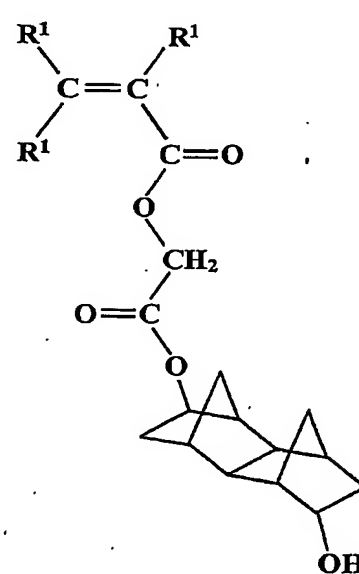
(7-1-6)



(7-1-7)



(7-1-8)



(7-1-9)

本発明に係る M_w/M_n が1.5よりも小さい酸解離性基含有樹脂は、式(1)～式(7)で表される繰返し単位以外に更に他の繰返し単位を含むことができる。

他の繰返し単位を与える単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシメチルエステル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸-5(6)-ヒドロキシビシクロ[2.

2. 1] ヘプトー2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー4-イル、(メタ) アクリル酸カルボキシルメチルエステル、(メタ) アクリル酸-2-カルボキシルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-3-カルボキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸-5 (6) -カルボキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-9 (10) -カルボキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー4-イルエステル、(メタ) アクリル酸シアノメチルエステル、1-(メタ) アクリル酸-2-シアノエチルエステル、(メタ) アクリル酸-3-シアノアダマンタン-1-イル、(メタ) アクリル酸-5 (6) -シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-9 (10) -シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカー4-イルエステル、(メタ) アクリル酸メチルエステル、(メタ) アクリル酸エチルエステル、(メタ) アクリル酸アダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-7, 7-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター1-イルエステル、(メタ) アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカー8-イルエステル;

- (メタ) アクリル酸-7-オキソ-6-オキサ-ビシクロ [3. 2. 1] オクター4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサビシクロ [3. 2. 1] オクター4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2, 2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4, 4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-5, 5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-5-オキ

ソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、(メタ)アクリル酸-3,3-ジメチル-5-オキシソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、

N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、
5 フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等；メチレ
ングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレ
ート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、
1,2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタン
ジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-アダマンタンジオールジ(メタ)ア
クリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等を挙げ
10 ることができる。

本発明に係る M_w/M_n が1.5よりも小さい酸解離性基含有樹脂は、式(1)
で表される繰返し単位とともに、式(2)ないし式(7)で表される繰返し
単位の少なくとも1つの繰返し単位で構成することが好ましい。

15 繰返し単位(1)の共重合体中での割合は、全繰返し単位に対して、15
~70モル%、好ましくは15~25モル%である。15モル%未満では、レジ
ストとしての解像性が劣化する傾向であり、70モル%をこえるとレジストとし
ての現像性が低下する傾向にある。

繰返し単位(2)を共重合体中に有する場合における、繰返し単位(2)
20 の割合は、全繰返し単位に対して、5~70モル%、好ましくは5~60モ
ル%；

繰返し単位(3)を共重合体中に有する場合における、繰返し単位(3)
の割合は、全繰返し単位に対して、5~70モル%、好ましくは5~50モ
ル%；

25 繰返し単位(4)を共重合体中に有する場合における、繰返し単位(4)
の割合は、全繰返し単位に対して、5~70モル%、好ましくは5~50モ
ル%；

繰り返し単位（５）を共重合体中に有する場合における、繰り返し単位（５）の割合は、全繰り返し単位に対して、５～７０モル%、好ましくは５～５０モル%；

繰り返し単位（６）を共重合体中に有する場合における、繰り返し単位（６）の割合は、全繰り返し単位に対して、５～７０モル%、好ましくは５～５０モル%；

繰り返し単位（７）を共重合体中に有する場合における、繰り返し単位（７）の割合は、全繰り返し単位に対して、５～７０モル%、好ましくは５～５０モル%である。

繰り返し単位（２）の含有率が７０モル%をこえると解像度の劣化およびレジスト溶媒への溶解性が低下する傾向にある。繰り返し単位（３）の含有率が７０モル%をこえると現像性が低下する傾向にある。繰り返し単位（４）の含有率が７０モル%をこえるとドライエッチング耐性が低下する傾向にある。繰り返し単位（５）の含有率が７０モル%をこえると解像度が低下する傾向にある。繰り返し単位（６）の含有率が７０モル%をこえると現像性が低下する傾向にある。繰り返し単位（７）の含有率が７０モル%をこえると現像性が低下する傾向にある。

酸解離性基含有樹脂は、リビングラジカル重合開始剤を用いるリビングラジカル重合により M_w/M_n の値を容易に１．５よりも小さくすることができる。

本発明に用いるリビングラジカル重合としては、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合を意味する。リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。リビングラジカル重合は近年様々な研究グループで積極的に研究がなされている。その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体（J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943）やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの（Macromolecules, 1994, 27, 7228）、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重

合（特開 2002-145972、特開 2002-80523、特開 2001-261733、特開 2000-264914）、RCSS を成長末端に有するもの（WO9801478A1、WO9858974A1、WO9935177A1、WO9931144、US6380335B1）などが挙げられる。

5

以下、本発明に好適なリビングラジカル重合系について説明する。

酸解離性基含有樹脂を製造するためのリビングラジカル重合のうちで、まず、熱ラジカル発生剤とニトロキシド化合物を開始剤に用いる例において、リビングラジカル重合開始剤のニトロキシド化合物におけるラジカル捕捉剤を用いる方

- 10 法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル（＝ $N-O\cdot$ ）をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや 2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基
- 15 やエチル基等の炭素数 4 以下のアルキル基が適当である。

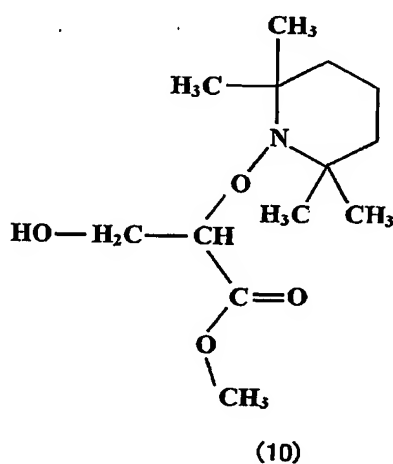
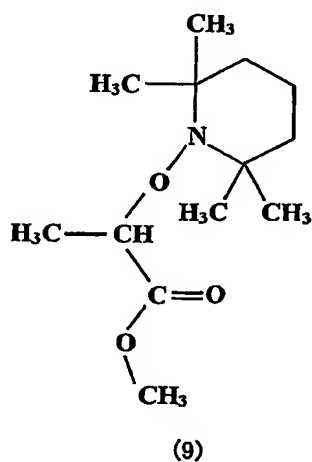
- 具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル（TEMPO）、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル（galvinoxyl）フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いることもできる。

- 25 上記ラジカルキャッピング剤は熱ラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤と熱ラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性単量体の重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤 1 モルに対し、熱ラジカル発生剤 0.1 ～ 10 モルが適当である。

熱ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドやアゾ化合物が好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類；ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類；*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。アゾ化合物としては、2,2'-アゾビスイソ

ブチロニトリル、2,2'-アゾビス-（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビス-（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）、アゾビスイソ酪酸ジメチル等が挙げられ、特にアゾビスイソ酪酸ジメチルが好ましい。

また、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1995年、28巻、2993頁で報告されているように、熱ラジカル発生剤とラジカルキャッピング剤を用いる例の代わりに、式（9）および式（10）に示すアルコキシアミン化合物類を開始剤として用いることができる。



アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが式（10）に示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると、末端に官能基を有する重合体を得られる。

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられる単量体、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

- 5 リビングラジカル重合開始剤として、遷移金属錯体と有機ハロゲン化合物、およびレイス酸またはアミンからなる重合開始剤を用いることができる。

遷移金属錯体を構成する中心金属としては、鉄、銅、ニッケル、ロジウム、ルテニウム、レニウム等の周期律表第 7 ～ 11 族元素（日本化学会編「化学便覧基礎編 I 改訂第 4 版」（1993 年）記載の周期律表による）が好ましく挙げられる。中でもルテニウムや銅が好ましい。

- 10 ルテニウムを中心金属とする遷移金属錯体の具体例としては、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロトリス（トリブチルホスフィン）ルテニウム、ジクロロ（シクロオクタジエン）ルテニウム、ジクロロベンゼンルテニウム、ジクロロ p-シメンルテニウム、ジクロロ（ノルボルナジエン）ルテニウム、シス-ジクロロビス（2, 2'-ビピリジン）ルテニウム、ジクロロトリス（1, 10-フェナントロリン）ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロインデニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム等が挙げられ、特にジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロペンタメチルシクロペンタジエニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム又はクロロインデニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムが好ましく挙げられる。

- 25 有機ハロゲン化合物は、重合開始剤として機能する。このような有機ハロゲン化合物としては、 α -ハロゲノカルボニル化合物または α -ハロゲノカルボン酸エステルを使用でき、中でも α -ハロゲノカルボン酸エステルが好ましく、その具体例として 2-ブロモ-2-メチルプロパン酸エチル、2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル、2-クロロ-2, 4, 4-トリメチルグルタル酸ジメチル等を挙げることができる。

ルイス酸またはアミンは、活性化剤として機能する。このようなルイス酸としては、例えばアルミニウムトリイソプロポキシドやアルミニウムトリ（*t*-ブトキシド）等のアルミニウムトリアルコキシド；ビス（2，6-ジ-*t*-ブチルフェノキシ）メチルアルミニウム、ビス（2，4，6-トリ-*t*-ブチルフェノキシ）メチルアルミニウム等のビス（置換アリールオキシ）アルキルアルミニウム；トリス（2，6-ジフェニルフェノキシ）アルミニウムなどのトリス（置換アリールオキシ）アルミニウム；チタンテトライソプロポキシド等のチタンテトラアルコキシド等を挙げることができ、好ましくはアルミニウムトリアルコキシドであり、特に好ましくはアルミニウムトリイソプロポキシドである。

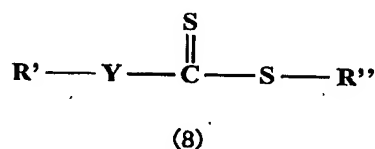
- 5 アミンとしては、例えばメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン等の脂肪族第1級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族第2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族第3級アミン等の脂肪族
- 10 アミン；N，N，N'，N'-テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N''，N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、1，1，4，7，10，10-ヘキサメチルトリエチレントトラアミン等の脂肪族ポリアミン；アニリン、トルイジンなどの芳香族第1級アミン、ジフェニルアミンなどの芳香族第2級アミン、トリフェニルアミンなどの芳香族第3級アミン等の芳香族アミンなどを挙げる
- 15 ことができる。中でも、脂肪族アミンが好ましく、特にブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンなどが好ましい。

- 20 遷移金属錯体と有機ハロゲン化合物、およびルイス酸またはアミンからなる重合開始剤系における各成分の含有割合については、必ずしも限定されるものではないが、有機ハロゲン化合物に対する遷移金属錯体の割合が低すぎると重合が遅くなる傾向があり、逆に、高すぎると得られる重合体の分子量分布が広がる傾向があるので、遷移金属錯体：有機ハロゲン化合物のモル比は0.05：1～1：1の範囲であることが好ましい。また、遷移金属錯体に対するルイス酸またはアミンの割合が低すぎると重合が遅くなり、逆に、高すぎると得られる重合体の分
- 25

子量分布が広くなる傾向があるので、有機ハロゲン化合物：ルイス酸またはアミンのモル比は1：1～1：10の範囲内であることが好ましい。

上記リビングラジカル重合開始剤系は、通常、使用直前に遷移金属錯体、有機ハロゲン化合物の重合開始剤、およびルイス酸またはアミンの活性化剤を常法により混合することにより調製することができる。また、遷移金属錯体、重合開始剤および活性化剤をそれぞれ別々に保管しておき、重合反応系中にそれぞれ別々に添加し、重合反応系中で混合してリビングラジカル重合開始剤系として機能するようにしてもよい。

- 10 他のリビングラジカル重合開始剤としては式(8)に表す化合物が挙げられる。



- 15 式(8)中、R'はエステル基やエーテル基、アミノ基、アミド基などを含んでもよい炭素数1～15のアルキル基またはアリール基を表し、Yは単結合、酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を表し、R''はエステル基やエーテル基、アミノ基などを含んでもよい炭素数1～15のアルキル基またはアリール基を表す。

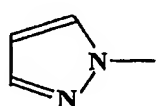
- 20 R'として、Yが単結合の場合に特に好ましいものの具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ジノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基などが挙げられる。

Yが酸素原子の場合に特に好ましいものの具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ジノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基などが挙げられる。

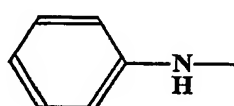
- 25 Yが窒素原子の場合、上記式(8)中のR'-Y-は(R') (R') N-となるが、そのときのR'の特に好ましいものの具体例として、独立してメチル基、

エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ジノルボルニル基、アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基、ピペリジニル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アセトアミド基などが挙げられる。また、R' が

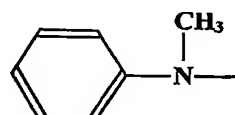
5 環を形成していてもよく、その場合、式(8-1)～式(8-3)で表される基が挙げられる。



(8-1)



(8-2)

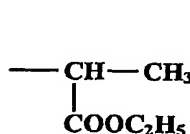


(8-3)

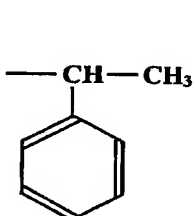
Yが硫黄原子の場合に特に好ましいものの具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、ジノルボルニル基、

10 アダマンチル基、フェニル基、ベンジル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシシクロヘキシル基などが挙げられる。

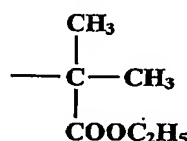
また、R''の特に好ましいものの具体例として、式(8-4)～式(8-8)で表される基が挙げられる。



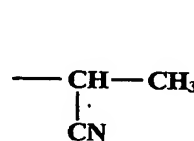
(8-4)



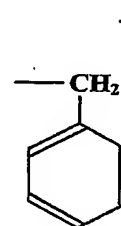
(8-5)



(8-6)



(8-7)



(8-8)

15 上記重合開始剤は、熱や光ラジカル発生剤と併用して使用することができる。熱ラジカル発生剤の具体例としては、2, 2-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-シアノ-2-ブタン)、ジメチル2, 2'-アゾビスジメチルイソブチラート、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(t-ブチルアゾ)-2-

20 -シアノプロパン、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1)-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2, 2'-アゾ

ビス [2-メチル-N-ヒドロキシエチル]]-プロピオンアミド、2, 2'-
 アゾビス (N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン) ジヒドロクロリド、2,
 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾ
 ビス (N, N'-ジメチレンイソブチルアミン)、2, 2'-アゾビス (2-メチ
 5 ル-N-[1, 1-ビス (ヒドロキシメチル) -2-ヒドロキシエチル] プロピ
 オンアミド)、2, 2'-アゾビス (2-メチル-N-[1, 1-ビス (ヒドロ
 キシメチル) エチル] プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N
 - (2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス (イソブチ
 ルアミド) ジヒドラート)、2, 2'-アゾビス (2, 2, 4-トリメチルペン
 10 タン)、2, 2'-アゾビス (2-メチルプロパン)、t-ブチルペルオキシア
 セタート、t-ブチルペルオキシベンゾアート、t-ブチルペルオキシオクタ
 ート、t-ブチルペルオキシネオデカノアート、t-ブチルペルオキシイソブチ
 ラート、t-アミルペルオキシピバラート、t-ブチルペルオキシピバラート、
 ジーイソプロピルペルオキシジカルボナート、ジシクロヘキシルペルオキシジカ
 15 ルボナート、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイル
 ペルオキシド、ペルオキシ二硫酸カリウム、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ジ
 -t-一次亜硝酸ブチル、次亜硝酸ジクミルなどが挙げられる。

リビングラジカル重合に使用される溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、
 20 シクロヘプタン等のシクロアルカン類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-
 ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ
 ート等の飽和カルボン酸エステル類；γ-ブチロラクトン等のアルキルラクトン
 類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーエ
 ル類；2-ブタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケ
 25 トン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；2-プロパノール、プ
 ロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；トルエン、キシレン、
 クロロベンゼン等の芳香族類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、
 ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の非プロトン系極性溶媒、
 または無溶剤を挙げることができる。

これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、上記重合における反応温度は、通常、40～150℃、好ましくは50～130℃であり、反応時間は、通常、1～96時間、好ましくは1～48時間である。

5

本発明に係る酸解離性基含有樹脂は、該樹脂を構成する各繰り返し単位がブロック的にならないで、ランダムに重合された重合体であることが好ましい。

各繰り返し単位を構成する単量体をランダムに重合する手段としては、上記式(1)ないし(7)で表される繰り返し単位を生成する単量体を一括して、または
10 は混合したものを滴下して重合することにより得られる。

得られた酸解離性基含有樹脂は、ハロゲン、金属等の不純物が少ないのは当然のことながら、残留単量体やオリゴマー成分が既定値以下、例えばHPLCで0.1重量%等であることが好ましく、それによりレジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができるだけでなく、液中異物や感度等の経時変化のないレジストが得られる。
15

リビングラジカル重合法で得られる酸解離性基含有樹脂は、開始剤由来の残基を分子鎖末端に有する場合がある。この残基を有していてもよいが、さらにこの残基を過剰なラジカル重合開始剤を利用して除去することができる。末端処理は
20 リビングラジカル重合反応終了後、その重合反応終了物に対して行なうか、またはいったん生成した重合体を精製した後で重合体末端処理を行なうことができる。

使用できるラジカル重合開始剤は、分子鎖末端基処理の条件でラジカルが発生できるものであれば使用できる。ラジカル発生条件としては、熱、光、ガンマ線
25 または電子ビームなどのような高エネルギー放射線が挙げられる。

ラジカル重合開始剤の具体例としてはパーオキシドやアゾ化合物などの開始剤が挙げられる。特に限定しないが、具体的なラジカル重合開始剤としては、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t*-ブチルパーベンゾエート、ベンゾイルパーオキシド、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2,

2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサニル) カルボニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート (MAIB)、ベンゾインエーテル、ベンゾフェノン等が挙げられる。

熱ラジカル重合開始剤が用いられる場合は、樹脂末端基処理反応の温度が約 200~200℃、好ましくは40~150℃、さらに好ましくは50~100℃である。反応の雰囲気は、窒素やアルゴンなどの不活性雰囲気、または大気雰囲気である。反応の圧力は常圧または加圧することができる。ラジカル重合開始剤の量は、ラジカル重合開始剤が発生するラジカル量として、末端処理される重合体に存在する残基の総モル数の1~800%モル、好ましくは50~400%モル、より好ましくは100~300%モル、さらにより好ましくは200~300%モルになるように導入できる。

末端処理の反応時間は0.5~72時間、好ましくは1~24時間、より好ましくは2~12時間である。重合体末端からチオグループなどの残基の除去は少なくとも50%、好ましくは少なくとも75%、より好ましくは85%、さらにより好ましくは95%である。末端処理された重合体は末端に新しいラジカル種、例えば末端処理反応で使用されたラジカル開始剤から由来するラジカル開始剤の断片に置換される。得られた重合体は末端に新しいグループがあり、用途に応じて使用できる。

なお、重合体末端処理は国際公開公報WO 02/090397に記載の方法によっても重合開始剤由来の残基を除去できる。

本発明に係る酸解離性基含有樹脂の精製法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて樹脂溶液中の金属を吸着させる方法や、酢酸やスルホン酸等の酸性水溶液で樹脂溶液を洗浄することで金属をキレート状態にして除去する方法等が挙げられる。また、残留単量体やオリゴマー成分を規定値以下に除去する方法としては、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外ろ過等の溶液状態での精製方法や、樹脂溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝

固させることにより残留単量体等を除去する再沈澱法やろ別した樹脂スラリーを貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法がある。また、これらの方法を組み合わせることもできる。

- 上記再沈澱法に用いられる貧溶媒としては、精製する樹脂の物性等に左右され一概には例示することはできない。適宜、貧溶媒は選定されるものである。

- 酸解離性基含有樹脂のMwはゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量であり、その値は、通常、1,000~300,000、好ましくは2,000~200,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。この場合、樹脂のMwが1,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000をこえると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、樹脂のMwとMnとの比 (M_w/M_n) は、1~1.5未満、好ましくは1~1.3である。

- 本発明において、酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

上記酸解離性基含有樹脂に、放射線の照射により酸を発生する成分である感放射線性酸発生剤を組み合わせることにより感放射線性樹脂組成物が得られる。

- 感放射線性酸発生剤として好ましいものとしては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムN,N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニ

- ルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム N , N -ビス(ノナフルオロー n -ブタンスルホニル)イミデート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、
- 5 4- t -ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4- t -ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、
- 4- t -ブチルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、4- t -ブチルフェニルジフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4- t -ブチルフェニルジフェニルスルホニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、4- t -ブチルフェニルジフェニルスルホニウム N , N -ビス(ノナフルオロー n -ブタンスルホニル)イミデート、4- t -ブチルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、
- 10 15 20 25
- トリ(4- t -ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(4- t -ブチルフェニル)スルホニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、トリ(4- t -ブチルフェニル)スルホニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、トリ(4- t -ブチルフェニル)スルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリ(4- t -ブチルフェニル)スルホニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、トリ(4- t -ブチルフェニル)スルホニウム N , N -ビス(ノ

ナフルオロー n -ブタンスルホニル) イミデート、トリ (4- t -ブチルフェニル) スルホニウムカンファースルホネート、

- ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨード
 ニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフ
 5 ルオロー n -オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ[2.
 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネ
 ト、ジフェニルヨードニウム2-(3-テトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]
 ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウ
 ム N , N -ビス(ノナフルオロー n -ブタンスルホニル) イミデート、ジフェニ
 10 ルヨードニウムカンファースルホネート、

- ビス(4- t -ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネ
 ト、ビス(4- t -ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロー n -ブタン
 スルホネート、ビス(4- t -ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロー n -
 オクタンスルホネート、ビス(4- t -ブチルフェニル) ヨードニウム2-ビシ
 15 クロ[2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
 スルホネート、ビス(4- t -ブチルフェニル) ヨードニウム2-(3-テトラ
 シクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタン
 スルホネート、ビス(4- t -ブチルフェニル) ヨードニウム N , N -ビス(ノ
 ナフルオロー n -ブタンスルホニル) イミデート、ビス(4- t -ブチルフェニ
 20 ル) ヨードニウムカンファースルホネート、

- 1-(4- n -ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム
 トリフルオロメタンスルホネート、1-(4- n -ブトキシナフタレン-1-イ
 ル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー n -ブタンスルホネート、1-
 (4- n -ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフ
 25 ルオロー n -オクタンスルホネート、1-(4- n -ブトキシナフタレン-1-イ
 ル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-イ
 ル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4- n -ブト
 キシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-(3-テトラシク
 ロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスル

ホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウムN,N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)テトラヒドロチオフエニウムカンファースルホネート、

- 5 1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホネート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムN,N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、1-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムカンファースルホネート、
- 10

- N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-(3-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、
- 20

- 25 N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-ビスクロ

- [2. 2. 1] ヘプトー２－イルー１, １, ２, ２－テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー５－エンー２, ３－ジカルボキシイミド、N－(２－(３－テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカニル)－１, １－ジフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] 5 ヘプトー５－エンー２, ３－ジカルボキシイミド、N－(カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプトー５－エンー２, ３－ジカルボキシイミド、等が挙げられる。

- 本発明において、感放射線性酸発生剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

- 感放射線性酸発生剤の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、酸解離性基含有樹脂 100 重量部に対して、通常、0. 1～20 重量部、好ましくは 0. 1～7 重量部である。この場合、感放射線性酸発生剤の使用量が 0. 1 重量部未満では、感度および現像性が低下する傾向があり、一方 20 重量部をこえると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

- 本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

- 20 このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間 (PED) の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。

- 25 酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

このような含窒素有機化合物としては、「３級アミン化合物」、「アミド基含有化合物」、「４級アンモニウムヒドロキシド化合物」、「含窒素複素環化合物」等を挙げることができる。

「3級アミン化合物」としては、例えば、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロ
 ピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-
 ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-
n-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、
 5 ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ（シクロ）
 アルキルアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、
 2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロア
 ニリン、2, 6-ジメチルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、ジフェ
 ニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類；トリエ
 10 タノールアミン、ジエタノールアニリンなどのアルカノールアミン類；*N,N,N',N'*-
 テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラキス（2-
 ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、1, 3-ビス〔1-（4-アミノフェ
 ニル）-1-メチルエチル〕ベンゼンテトラメチレンジアミン、2, 2-ビス
 （4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-ア
 15 ミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシ
 フェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェ
 ニル）プロパン、1, 4-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチ
 ル〕ベンゼン、1, 3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕
 ベンゼン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、ビス（2-ジエチルア
 20 ミノエチル）エーテル等を挙げることができる。

「アミド基含有化合物」としては、例えば、*N*-*t*-ブトキシカルボニルジ-
n-オクチルアミン、*N*-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-ノニルアミン、*N*-
t-ブトキシカルボニルジ-*n*-デシルアミン、*N*-*t*-ブトキシカルボニルジ
 シクロヘキシルアミン、*N*-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、
 25 *N*-*t*-ブトキシカルボニル-*N*-メチル-1-アダマンチルアミン、*N,N*-
 ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、*N,N*-ジ-*t*-ブト
 キシカルボニル-*N*-メチル-1-アダマンチルアミン、*N*-*t*-ブトキシカル
 ボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、*N,N'*-ジ-*t*-ブトキシカル
 ボニルヘキサメチレンジアミン、*N,N,N',N'*-テトラ-*t*-ブトキシカルボ

ニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジー t-ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジー t-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'-ジー t-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、N, N'-ジー t-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-
5 ゴー t-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、1-(t-ブトキシカルボニル)-2-ピロリジンメタノール、t-ブチル(テトラヒドロ-2-オキサ-3-フラニル)カルバメート、N, N'-ジー t-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、
10 N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-t-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物等を挙げることができる。

「4級アンモニウムヒドロキシド化合物」としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-
15 プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

「含窒素複素環化合物」としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピ
20 リジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジ
25 ン、ピペリジン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。

これらの含窒素有機化合物のうち、3級アミン化合物、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物等が好ましく、またアミド基含有化合物の中ではN-t-ブ

トキシカルボニル基含有アミノ化合物が好ましく、含窒素複素環化合物の中では、イミダゾール類が好ましい。

酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

酸拡散制御剤の配合量は、樹脂100重量部に対して、通常、15重量部以下、
5 好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、
酸拡散制御剤の配合量が15重量部をこえると、レジストとしての感度や露光部の
現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量
部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸
法忠実度が低下するおそれがある。

10

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン
形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す、酸解離性有機基を含有す
る／しない添加剤を配合することができる。

このような添加剤としては、例えば、1-アダマンタンカルボン酸 α -ブチル、
15 1-アダマンタンカルボン酸 α -ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタン
カルボン酸 α -ブチロラクトンエステル、1,3-アダマンタンジカルボン酸
ジ α -ブチル、1-アダマンタン酢酸 α -ブチル、1-アダマンタン酢酸 α -
ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ α -ブチル、2,
5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン、デオキ
20 シコール酸 α -ブチル、デオキシコール酸 α -ブトキシカルボニルメチル、デオ
キシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシ
エチル、デオキシコール酸3-オキシシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラ
ヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル、リトコール酸 α -
ブチル、リトコール酸 α -ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸2-エト
25 キシエチル、リトコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸3-
オキシシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバ
ロノラクトンエステル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸
ジプロピル、アジピン酸ジ n -ブチル、アジピン酸ジ α -ブチル等を挙げるこ
とができる。

これらの脂環族添加剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

脂環族添加剤の配合量は、樹脂１００重量部に対して、通常、５０重量部以下、好ましくは３０重量部以下である。この場合、脂環族添加剤の配合量が５０重量部をこえると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。

界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、ＫＰ３４．１（信越化学工業（株）製）、ポリフローＮｏ．７５，同Ｎｏ．９５（共栄社化学（株）製）、エフトップＥＦ３０１，同ＥＦ３０３，同ＥＦ３５２（トーケムプロダクツ（株）製）、メガファックスＦ１７１，同Ｆ１７３（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードＦＣ４３０，同ＦＣ４３１（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードＡＧ７１０，サーフロンＳ－３８２，同ＳＣ－１０１，同ＳＣ－１０２，同ＳＣ－１０３，同ＳＣ－１０４，同ＳＣ－１０５，同ＳＣ－１０６（旭硝子（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、樹脂１００重量部に対して、通常、２重量部以下である。

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、感度等を改良する作用を示す増感剤を配合することができる。好ましい増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは２種以上を混合して使用する

ことができる。増感剤の配合量は、樹脂100重量部当り、好ましくは50重量部以下である。

さらに、上記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

5

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、3～50重量%、好ましくは5～25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

- 10 組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。
- 15
- 20

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、例中、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、 γ -ブチロラクトン等が好ましい。

25

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤から発生した酸の作用によって、樹脂中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去されポジ型のレジストパターンが得られる。

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スプレー塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行なったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、例えば、紫外線、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F₂エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（極紫外線、波長13nm等）等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等を適宜選択して使用することができるが、これらのうち遠紫外線、電子線が好ましい。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という。）を行なうことが好ましい。このPEBにより、樹脂中の酸解離性有機基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～170℃である。

本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等の開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等の開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

現像に使用される現像液としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%をこえると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

10

実施例

以下、実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

実施例および比較例における各測定・評価は、下記の方法で行なった。

15 (1) Mw、Mnおよび重合体への変換率：

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

20 重合体への変換率は各ピークの面積比により算出した。

(2) 感度：

ArF光源にて露光を行なう場合、ウエハー表面に膜厚78nmのARC29（Brewer Science社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC29）を用い、各組成物溶液を、基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表4に示す条件でPBを行なって形成した膜厚340nmのレジスト被膜に、ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（開口数0.55）を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、表4に示す条件でPEBを行なったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを

25

形成した。このとき、線幅 160 nm のライン・アンド・スペースパターン (1 L 1 S) を 1 対 1 の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

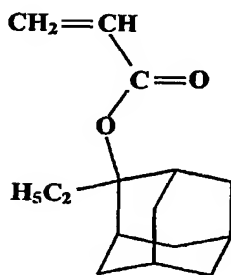
(3) 側壁ラフネス (LER) 観測:

- 5 最適露光量にて解像した 160 nm 1 L / 1 S パターンの観測において、日立製測長 SEM: S 9 2 2 0 にてパターン上部から観察する際、線幅を任意のポイントで観測し、その測定ばらつきを 3 シグマで表現した。

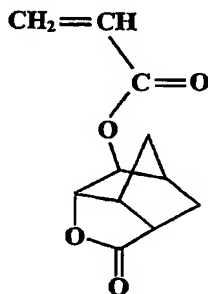
(4) 分子量ロット間差:

- 10 各合成例において、同一の条件で酸解離性基含有樹脂を 5 回合成し、それぞれ得られた樹脂の M_w を測定した。測定数 5 の標準偏差を求め、分子量ロット間差とした。

合成例 1



(S1-1)

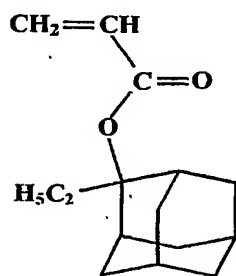


(S2-1)

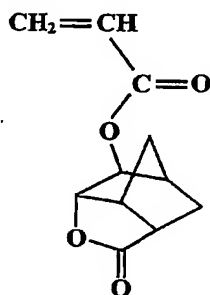
- 15 化合物 (S1-1) 42.87 g (40 モル%)、化合物 (S2-1) 57.13 g (60 モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.71 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.63 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.38 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素
- 20 パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110 °C に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷

することにより 30℃以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (78 g、収率 78%)。この樹脂は $M_w = 6600$ 、 $M_w/M_n = 1.37$ であり、化合物 (S1-1)、化合物 (S2-1) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 39.1 : 60.9 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-1) とする。

合成例 2



(S1-2)

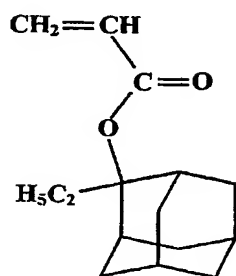


(S2-2)

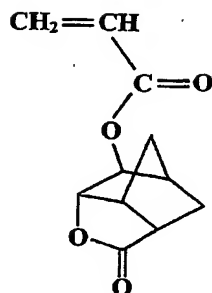
化合物 (S1-2) 42.87 g (40 モル%)、化合物 (S2-2) 57.13 g (60 モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-メトキシチオカルボニルズルファニルプロピオン酸エチルエステル 2.86 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (75 g、収率 75%)。この樹脂は $M_w = 7000$ 、 $M_w/M_n = 1.28$ であり、化合物 (S1-2)、化合物 (S2-2) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の

含有率が 39.1 : 60.9 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-2) とする。

合成例 3



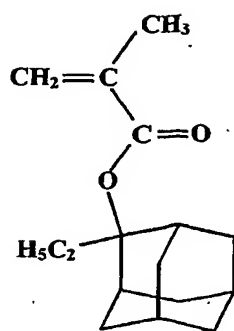
(S1-3)



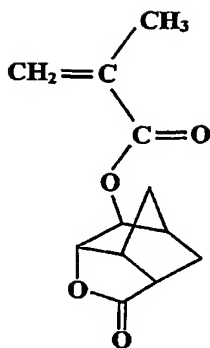
(S2-3)

化合物 (S1-3) 42.87 g (40モル%)、化合物 (S2-3) 57.13 g (60モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-(2, 2, 6, 6-テトラメチルーピペリジーン-1-イルオキシ) -プロピオン酸メチルエステル 3.34 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (80 g、収率 80%)。この樹脂は $M_w = 7800$ 、 $M_w/M_n = 1.45$ であり、化合物 (S1-3)、化合物 (S2-3) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 39.1 : 60.9 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-3) とする。

合成例 4



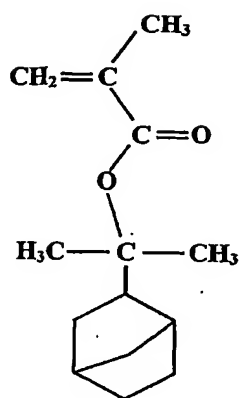
(S1-4)



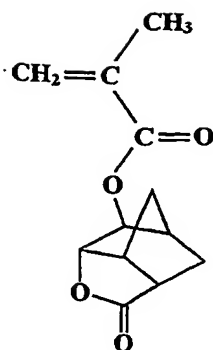
(S2-4)

- 化合物 (S 1-4) 42.69 g (40モル%)、化合物 (S 2-4) 57.31 g (60モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-
 5 ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.55 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 9.99 g、ペンタメチルジエチレントリア
 ミン 2.24 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パ
 ージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準
 備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重
 合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷す
 10 ることにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した
 白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラ
 リー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得
 た (78 g、収率 78%)。この樹脂は $M_w = 7400$ 、 $M_w/M_n = 1.40$
 であり、化合物 (S 1-4)、化合物 (S 2-4) で表される繰り返し単位、各
 15 繰り返し単位の含有率が 38.5 : 61.5 (モル%) の共重合体であった。こ
 の樹脂を樹脂 (A-4) とする。

合成例 5



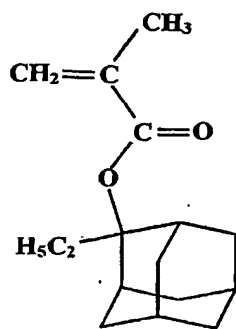
(S1-5)



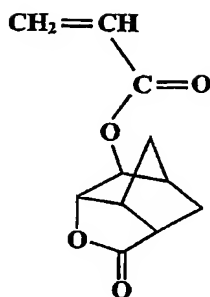
(S2-5)

- 化合物 (S1-5) 40.01 g (40モル%)、化合物 (S2-5) 59.99 g (60モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.67 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.46 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.34 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (76 g、収率 76%)。この樹脂は $M_w = 7600$ 、 $M_w/M_n = 1.41$ であり、化合物 (S1-5)、化合物 (S2-5) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 39.1 : 60.9 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-5) とする。

合成例 6



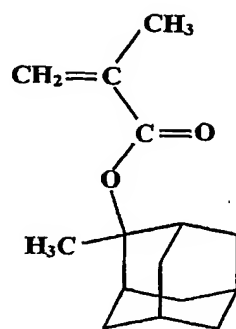
(S1-6)



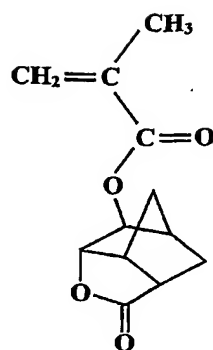
(S2-6)

- 化合物 (S 1-6) 44.30 g (40 モル%)、化合物 (S 2-6) 55.70 g (60 モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-
 5 ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.64 g、クロロインデニルビス(トリ
 フェニルホスフィン) ルテニウム 10.37 g、ペンタメチルジエチレントリ
 アミン 2.32 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素
 パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に
 準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を
 重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷
 10 することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出し
 た白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてス
 ラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を
 得た (76 g、収率 76%)。この樹脂は $M_w = 6500$ 、 $M_w/M_n = 1.35$ であり、化合物 (S 1-6)、化合物 (S 2-6) で表される繰り返し単位、
 15 各繰り返し単位の含有率が 38.5 : 61.5 (モル%) の共重合体であった。
 この樹脂を樹脂 (A-6) とする。

合成例 7



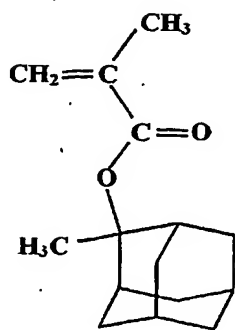
(S1-7)



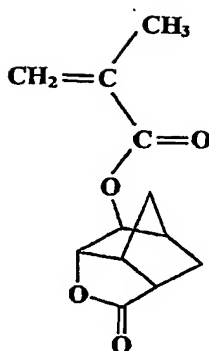
(S2-7)

- 化合物 (S1-7) 41.28 g (40モル%)、化合物 (S2-7) 58.72 g (60モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-
 5 ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.71 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 10.63 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.38 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素
 パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に
 準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を
 重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷
 10 することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した
 白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてス
 ラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を
 得た (77 g、収率 77%)。この樹脂は $M_w = 7700$ 、 $M_w/M_n = 1.46$ であり、化合物 (S1-7)、化合物 (S2-7) で表される繰り返し単位、
 15 各繰り返し単位の含有率が 38.5 : 61.5 (モル%) の共重合体であった。
 この樹脂を樹脂 (A-7) とする。

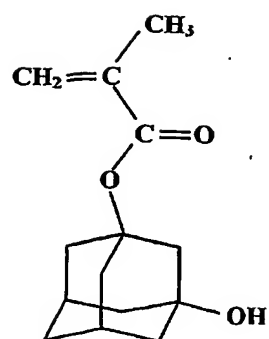
合成例 8



(S1-8)



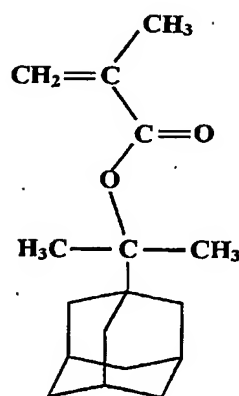
(S2-8)



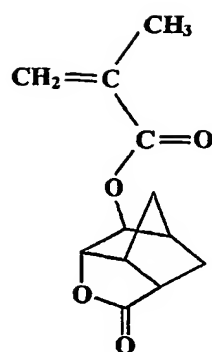
(S3-8)

- 化合物 (S1-8) 35.88 g (35モル%)、化合物 (S2-8) 48.61 g (50モル%)、化合物 (S3-8) 15.51 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.16 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.48 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.90 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (72 g、収率 72%)。この樹脂は $M_w = 7800$ 、 $M_w/M_n = 1.44$ であり、化合物 (S1-8)、化合物 (S2-8)、化合物 (S3-8) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.0 : 51.1 : 14.9 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-8) とする。

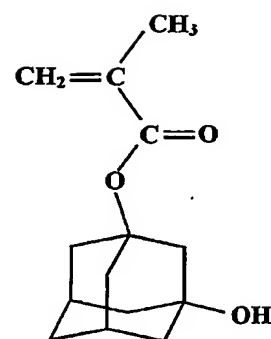
合成例 9



(S1-9)



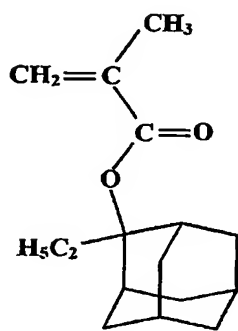
(S2-9)



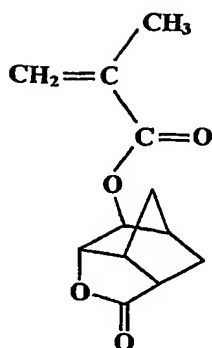
(S3-9)

化合物 (S1-9) 38.52 g (35モル%)、化合物 (S2-9) 46.61 g (50モル%)、化合物 (S3-9) 14.87 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.07 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.13 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.82 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (73 g、収率 73%)。この樹脂は $M_w = 8000$ 、 $M_w/M_n = 1.46$ であり、化合物 (S1-9)、化合物 (S2-9)、化合物 (S3-9) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.2 : 51.0 : 14.8 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-9) とする。

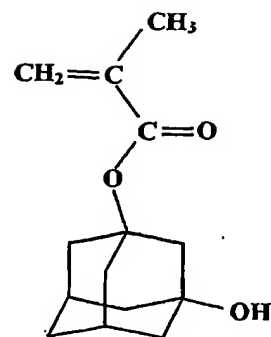
合成例 10



(S1-10)



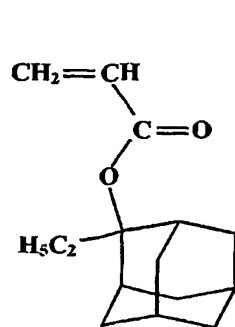
(S2-10)



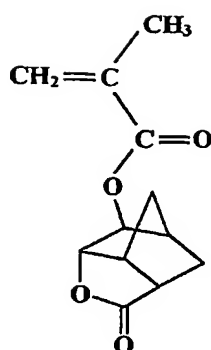
(S3-10)

- 化合物 (S1-10) 37.23 g (35モル%)、化合物 (S2-10) 47.59 g (50モル%)、化合物 (S3-10) 15.18 g (15モル%) をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンと2-プロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル2.12 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム8.30 g、ペンタメチルジエチレントリアミン1.86 gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(73 g、収率73%)。この樹脂は $M_w = 7800$ 、 $M_w/M_n = 1.48$ であり、化合物(S1-10)、化合物(S2-10)、化合物(S3-10)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が33.2 : 51.5 : 15.3 (モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-10)とする。

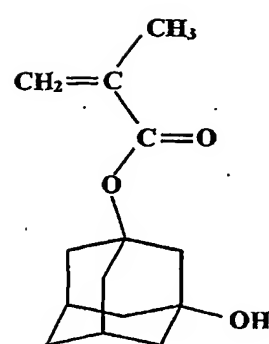
合成例 11



(S1-11)



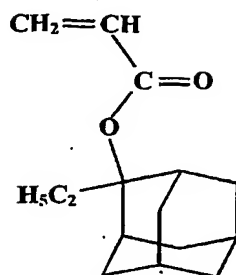
(S2-11)



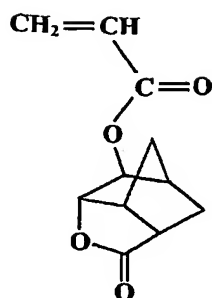
(S3-11)

- 化合物 (S1-11) 35.88 g (35モル%)、化合物 (S2-11) 48.61 g (50モル%)、化合物 (S3-11) 15.51 g (15モル%) をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンと2-プロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル2.16 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム8.48 g、ペンタメチルジエチレントリアミン1.90 gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(73 g、収率73%)。この樹脂は $M_w = 8500$ 、 $M_w/M_n = 1.42$ であり、化合物(S1-11)、化合物(S2-11)、化合物(S3-11)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が34.0:51.0:15.0(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-11)とする。

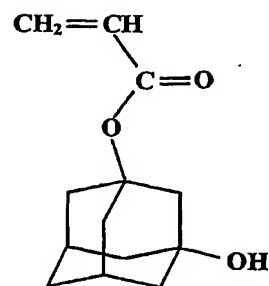
合成例 12



(S1-12)



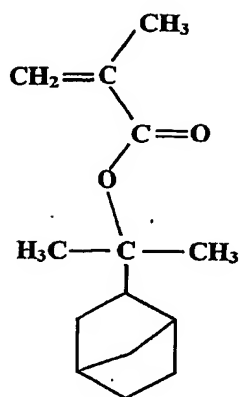
(S2-12)



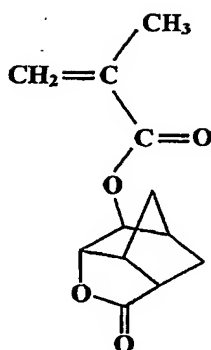
(S3-12)

化合物 (S1-12) 37.32 g (35モル%)、化合物 (S2-12) 47.37 g (50モル%)、化合物 (S3-12) 15.31 g (15モル%) をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンと2-ブロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル 2.61 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム10.24 g、ペンタメチルジエチレントリアミン2.29 gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、
 10 重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(72 g、収率72%)。この樹脂は $M_w = 8100$ 、 $M_w/M_n = 1.33$ であり、化合物
 15 (S1-12)、化合物 (S2-12)、化合物 (S3-12) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が34.5 : 50.5 : 15.0 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-12) とする。

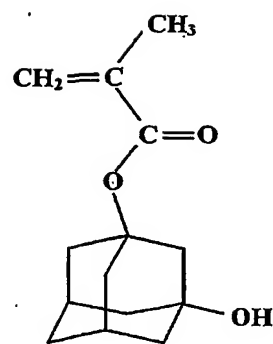
合成例 13



(S1-13)



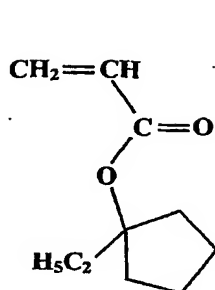
(S2-13)



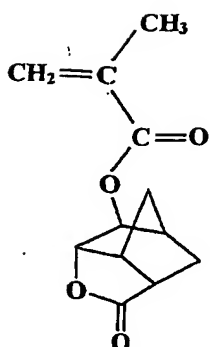
(S3-13)

化合物 (S1-13) 34.68 g (35モル%)、化合物 (S2-13) 49.52 g (50モル%)、化合物 (S3-13) 15.80 g (15モル%) をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンと2-ブロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル2.20 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム8.63 g、ペンタメチルジエチレントリアミン1.93 gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(71 g、収率71%)。この樹脂はMw=7900、Mw/Mn=1.45であり、化合物(S1-13)、化合物(S2-13)、化合物(S3-13)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が34.3:50.6:15.1(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-13)とする。

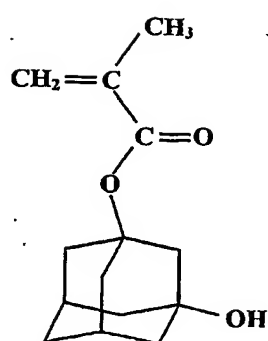
合成例14



(S1-14)



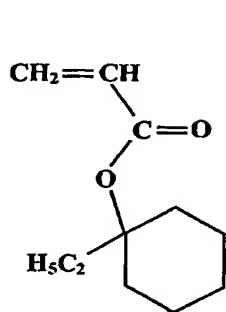
(S2-14)



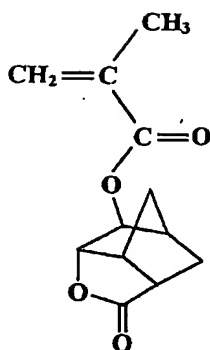
(S3-14)

- 化合物 (S1-14) 28.66 g (35モル%)、化合物 (S2-14) 54.09 g (50モル%)、化合物 (S3-14) 17.25 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.41 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 9.43 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.11 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (73 g、収率 73%)。この樹脂は $M_w = 8500$ 、 $M_w/M_n = 1.41$ であり、化合物 (S1-14)、化合物 (S2-14)、化合物 (S3-14) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.2 : 50.9 : 14.9 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-14) とする。

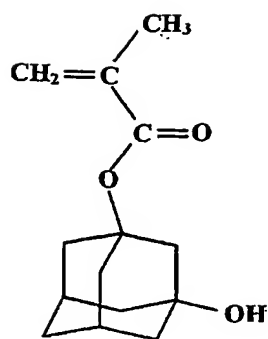
合成例 15



(S1-15)



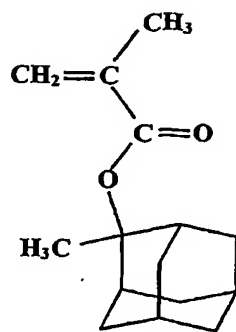
(S2-15)



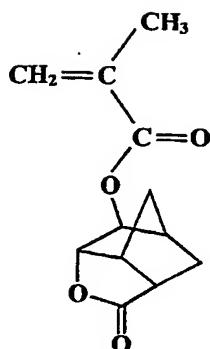
(S3-15)

化合物 (S 1-15) 30.33 g (35モル%)、化合物 (S 2-15) 5
 2.82 g (50モル%)、化合物 (S 3-15) 16.85 g (15モル%)
 をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンと2-ブロモプロピオン酸2
 5 ーヒドロキシエチル2.35 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィ
 ン) ルテニウム9.21 g、ペンタメチルジエチレントリアミン2.06 gを投
 入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パー
 ジの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶
 液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重
 10 合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃
 以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。
 ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、
 ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(72 g、収率72%)。
 この樹脂は $M_w = 8100$ 、 $M_w/M_n = 1.41$ であり、化合物(S 1-15)、
 15 化合物 (S 2-15)、化合物 (S 3-15) で表される繰返し単位、各繰り
 返し単位の含有率が34.1 : 51.1 : 14.8 (モル%) の共重合体であっ
 た。この樹脂を樹脂 (A-15) とする。

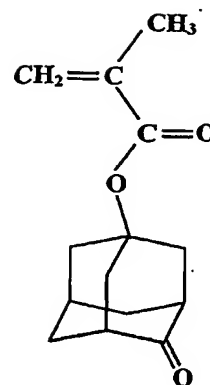
合成例 16



(S1-16)



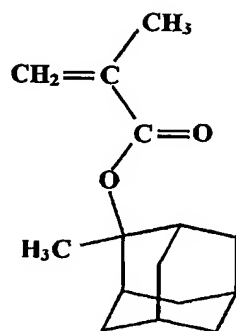
(S2-16)



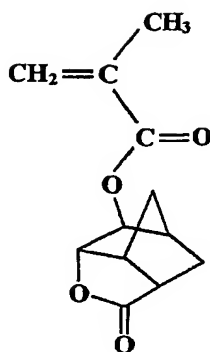
(S3-16)

- 化合物 (S1-16) 35.93 g (35 モル%)、化合物 (S2-16) 48.68 g (50 モル%)、化合物 (S3-16) 15.39 g (15 モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.17 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.49 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.90 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (74 g、収率 74%)。この樹脂は $M_w = 8500$ 、 $M_w/M_n = 1.49$ であり、化合物 (S1-16)、化合物 (S2-16)、化合物 (S3-16) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.0 : 50.9 : 15.1 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-16) とする。

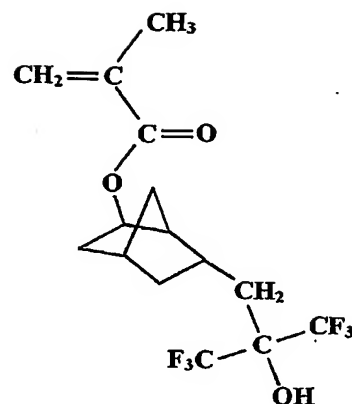
合成例 17



(S1-17)



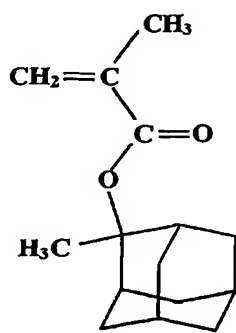
(S2-17)



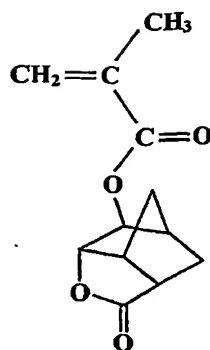
(S3-17)

- 化合物 (S1-17) 33.18 g (35モル%)、化合物 (S2-17) 44.96 g (50モル%)、化合物 (S3-17) 21.86 g (15モル%) をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンと2-ブロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル2.00 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム7.84 g、ペンタメチルジエチレントリアミン1.76 gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(73 g、収率73%)。この樹脂は $M_w = 8000$ 、 $M_w/M_n = 1.46$ であり、化合物(S1-17)、化合物(S2-17)、化合物(S3-17)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が33.8:51.1:15.1(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-17)とする。

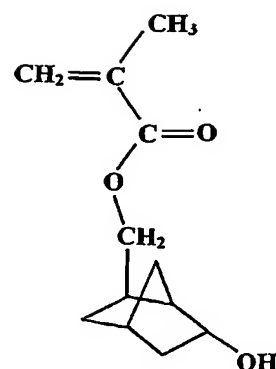
合成例 18



(S1-18)



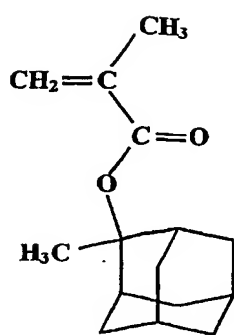
(S2-18)



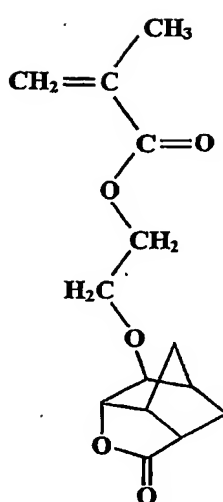
(S3-18)

- 化合物 (S1-18) 36.50 g (35モル%)、化合物 (S2-18) 49.46 g (50モル%)、化合物 (S3-18) 14.04 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ブロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.20 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.62 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.93 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (74 g、収率 74%)。この樹脂は $M_w = 7700$ 、 $M_w/M_n = 1.45$ であり、化合物 (S1-18)、化合物 (S2-18)、化合物 (S3-18) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 33.9 : 51.0 : 15.1 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-18) とする。

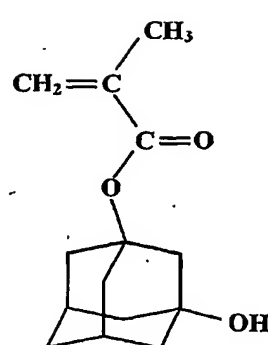
合成例 19



(S1-19)



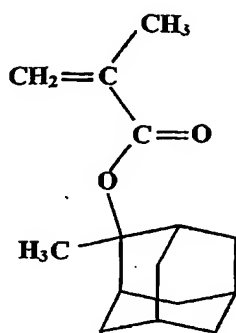
(S2-19)



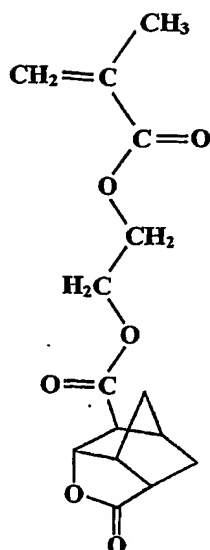
(S3-19)

- 化合物 (S1-19) 32.73 g (35モル%)、化合物 (S2-19) 53.13 g (50モル%)、化合物 (S3-19) 14.14 g (15モル%) をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンと2-プロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル1.97 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム7.73 g、ペンタメチルジエチレントリアミン1.73 gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(70 g、収率70%)。この樹脂はMw=8200、Mw/Mn=1.46であり、化合物(S1-19)、化合物(S2-19)、化合物(S3-19)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が34.4:50.6:15.0(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-19)とする。

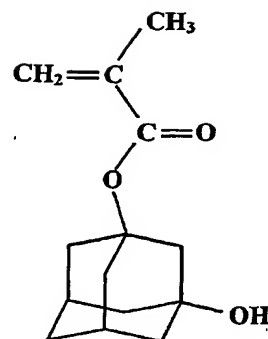
合成例20



(S1-20)



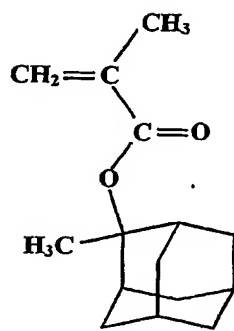
(S2-20)



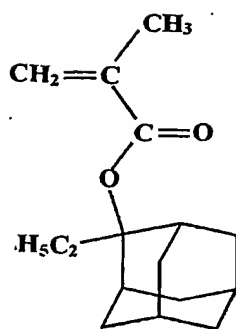
(S3-20)

- 化合物 (S1-20) 30.99 g (35モル%)、化合物 (S2-20) 5.61 g (50モル%)、化合物 (S3-20) 13.40 g (15モル%) をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンと2-ブロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル1.87 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム7.32 g、ペンタメチルジエチレントリアミン1.64 gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(70 g、収率70%)。この樹脂はMw=8300、Mw/Mn=1.47であり、化合物(S1-20)、化合物(S2-20)、化合物(S3-20)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が34.5:50.5:15.0(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-20)とする。

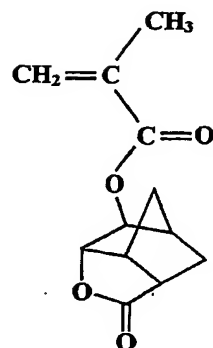
合成例21



(S1-21)



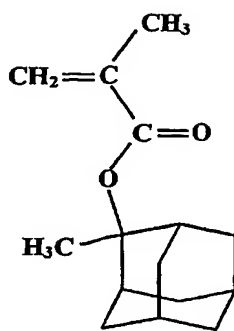
(S1-21')



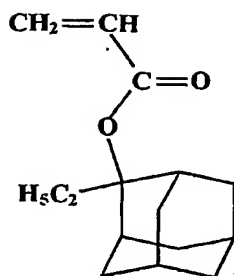
(S2-21)

- 化合物 (S1-21) 35.60 g (35モル%)、化合物 (S1-21') 16.17 g (15モル%)、化合物 (S2-21) 48.23 g (50モル%) をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンと2-ブロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル 2.15 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.41 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.88 gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(72 g、収率7.2%)。この樹脂はMw=8300、Mw/Mn=1.46であり、化合物(S1-21)、化合物(S1-21')、化合物(S2-21)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が35.0:14.3:50.7(モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-21)とする。

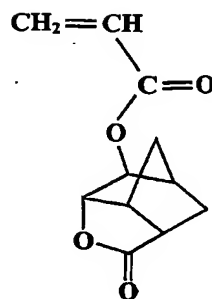
合成例 22



(S1-22)



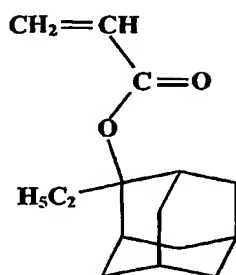
(S1-22')



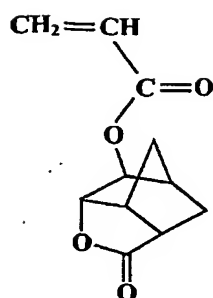
(S2-22)

- 化合物 (S1-22) 37.07 g (35モル%)、化合物 (S1-22') 15.89 g (15モル%)、化合物 (S2-22) 47.05 g (50モル%) をトルエン200 gに溶解し、100 gのトルエンと2-ブロモプロピオン酸2-ヒドロキシエチル 2.23 g、クロロインデニルビス(トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.76 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.96 gを投入した1000ミリリットルの三口フラスコを30分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら110℃に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて3時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を48時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより30℃以下に冷却し、2000 gのメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を2度400 gのメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た(71 g、収率71%)。この樹脂は $M_w = 8300$ 、 $M_w/M_n = 1.49$ であり、化合物(S1-22)、化合物(S1-22')、化合物(S2-22)で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が34.8 : 14.8 : 50.4 (モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-22)とする。

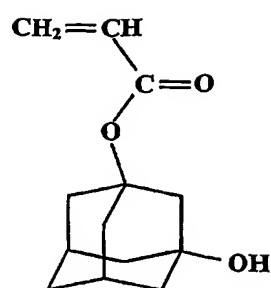
合成例 23



(S1-23)



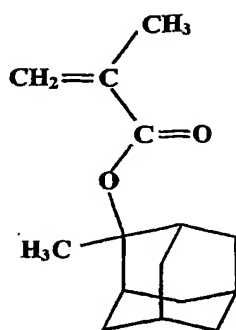
(S2-23)



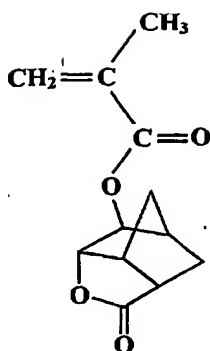
(S3-23)

- 化合物 (S1-23) 37.32 g (35モル%)、化合物 (S2-23) 47.37 g (50モル%)、化合物 (S3-23) 15.31 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-ジメチルチオカルバモ
- 5 イルスルファニルプロピオン酸エチルエステル 2.50 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、
- 10 2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (75 g、収率 75%)。この樹脂は $M_w = 7700$ 、 $M_w/M_n = 1.26$ であり、化合物 (S1-23)、化合物 (S2-23)、化合物 (S3-23) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.5 : 50.4 : 15.1 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-23) とする。
- 15

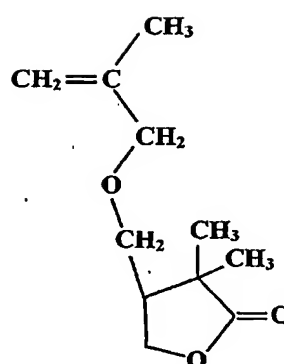
合成例 24



(S1-24)



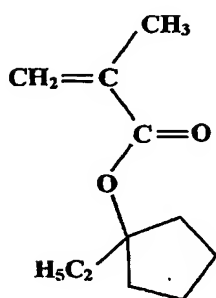
(S2-24)



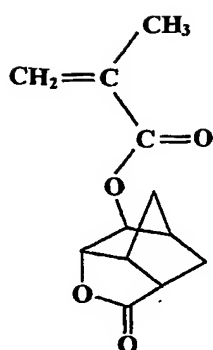
(S3-24)

- 化合物 (S1-24) 36.46 g (35モル%)、化合物 (S2-24) 49.39 g (50モル%)、化合物 (S3-24) 14.15 g (15モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンと 2-プロモプロピオン酸 2-ヒドロキシエチル 2.20 g、クロロインデニルビス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 8.61 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1.93 g を投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記モノマー溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、
- 10 重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (74 g、収率 74%)。この樹脂は $M_w = 7900$ 、 $M_w/M_n = 1.45$ であり、化合物
- 15 (S1-24)、化合物 (S2-24)、化合物 (S3-24) で表される繰り返し単位、各繰り返し単位の含有率が 34.1 : 51.0 : 14.9 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-24) とする。

合成例 25



(S1-25)



(S2-25)

化合物 (S1-25) 9.01 g (50モル%)、化合物 (S2-25) 10.98 g (50モル%) を 2-ブタノン 37.5 g に溶解した単量体溶液 (1)、ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 0.844 g を 2-ブタノン 16.0 g に溶解した溶液 (2) を準備し、さらにピラゾール-1-ジチオカルボン酸シアノジメチルメチルエステルを 0.704 g、2-ブタノンを 3.8 g 投入した 300 ml の三口フラスコに前に準備した単量体溶液 (1) 5.75 g、溶液 (2) 1.05 g を投入し、その後減圧置換法にて窒素パージする。

窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80℃ に加熱し、15 分後、単量体溶液 (1) 51.79 g、溶液 (2) 6.16 g を送液ポンプを用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始後、1、2、3 時間後における Mw、Mw/Mn、重合体への変換率を測定した。

滴下終了後さらに 4 時間攪拌した。攪拌後 2、4 時間後における Mw、Mw/Mn、重合体への変換率を測定した。

15 重合終了後、重合溶液は放冷することにより 30℃ 以下に冷却した。その後ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 2.277 g を重合溶液に加え、80℃ に加熱し 3 時間攪拌して末端処理をした。末端処理後の Mw、Mw/Mn、重合体への変換率を測定した。

20 反応終了後、溶液は放冷し 30℃ 以下に冷却し、1000 g のイソプロピルアルコールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 500 g のイソプロピルアルコールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、60℃

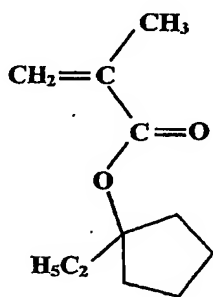
にて17時間乾燥し、白色粉末の重合体(A-25)を得た(17g、収率85%)。
反応追跡した結果をまとめて表1に示す。

表1

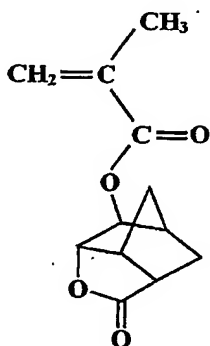
	経過時間	Mw	Mw/Mn	重合体への変換率(%)
滴下	1h	1895	1.30	27.2
	2h	2776	1.33	45.5
	3h	3774	1.33	58.7
撹拌	2h	4856	1.34	75.3
	4h	5618	1.37	81.8
末端処理	3h	6190	1.42	83.1

5

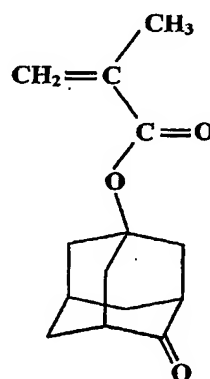
合成例26



(S1-26)



(S2-26)



(S3-26)

化合物(S1-26) 7.07g(40モル%)、化合物(S2-26) 10.78g(50モル%)、化合物(S3-26) 2.13g(10モル%)を2-ブタノン37.5gに溶解した単量体溶液(1)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 0.844gを2-ブタノン16.0gに溶解した溶液(2)を準備し、さらにピラゾールー1-ジチオカルボン酸シアノジメチルメチルエステルを0.704g、2-ブタノンを3.8g投入した300mlの三口フラスコに前に準備した単量体溶液(1) 5.75g、溶液(2) 1.05gを投入し、その後減圧置換法にて窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を撹拌しながら80℃に加熱し、15分後、単量体溶液(1) 51.79g、溶

液 (2) 6. 16 g を送液ポンプを用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始後、1、2、3 時間後における M_w 、 M_w/M_n 、重合体への変換率を測定した。

滴下終了後さらに 4 時間攪拌した。攪拌後 2、4 時間後における M_w 、 M_w/M_n 、重合体への変換率を測定した。

- 5 重合終了後、重合溶液は放冷することにより 30℃以下に冷却した。その後ジメチル 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート) 2.23 g を重合溶液に加え、80℃に加熱し 3 時間攪拌して末端処理をした。末端処理後の M_w 、 M_w/M_n 、重合体への変換率を測定した。

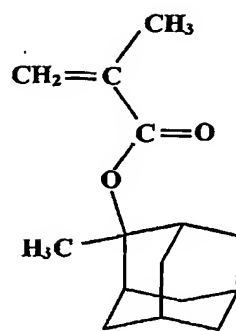
- 10 反応終了後、溶液は放冷し 30℃以下に冷却し、1000 g のイソプロピルアルコールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 500 g のイソプロピルアルコールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、60℃にて 17 時間乾燥し、白色粉末の重合体 (A-26) を得た (16 g、収率 80%)。反応追跡した結果をまとめて表 2 に示す。

表 2

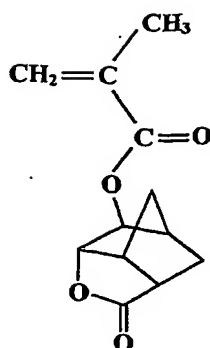
	経過時間	M_w	M_w/M_n	重合体への変換率 (%)
滴下	1h	2059	1.33	26.0
	2h	3063	1.36	47.3
	3h	4173	1.31	59.9
攪拌	2h	5098	1.38	76.8
	4h	5739	1.40	85.9
末端処理	3h	6279	1.41	84.5

15

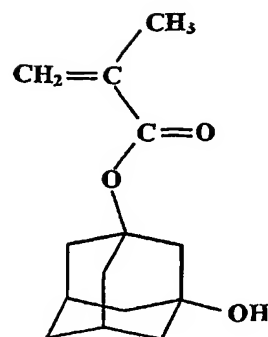
比較合成例 1



(S1-8)



(S2-8)



(S3-8)

合成例 8 と同様に化合物 (S1-8) 35.88 g (35 モル%)、化合物 (S2-8) 48.61 g (50 モル%)、化合物 (S3-8) 15.51 g (15 モル%) をトルエン 200 g に溶解し、100 g のトルエンとアゾビスイソブチロニトリルを投入した 1000 ミリリットルの三口フラスコを 30 分窒素パージする。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 110℃ に加熱し、事前に準備した上記単量体溶液を滴下漏斗を用いて 3 時間かけて滴下した。滴下開始を重合開始時間とし、重合反応を 48 時間実施した。重合終了後、重合溶液は水冷することにより 30℃ 以下に冷却し、2000 g のメタノールへ投入し、析出した白色粉末をろ別する。ろ別された白色粉末を 2 度 400 g のメタノールにてスラリー上で洗浄した後、ろ別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂を得た (70 g、収率 70%)。この樹脂は $M_w = 9500$ 、 $M_w/M_n = 2.20$ であり、化合物 (S1-8)、化合物 (S2-8)、化合物 (S3-8) で表される繰返し単位、各繰返し単位の含有率が 33.2 : 52.1 : 14.7 (モル%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (AC-1) とする。

実施例 1～26、比較例 1

合成例 1～合成例 26、および比較合成例 1 で得られた各重合体と、以下に示す酸発生剤と、他の成分とを表 3 に示す割合で配合して各感放射線性樹脂組成物溶液を得た。得られた感放射線性樹脂組成物溶液について各種評価を行なった。評価結果を表 4 に示す。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

酸発生剤 (B)

(B-1) : トリフェニルスルホニウム・ノナフルオロー n-ブタンスルホネート

酸拡散制御剤 (C)

(C-1) : トリエタノールアミン

5 溶剤 (D)

(D-1) : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(D-2) : シクロヘキサノン

表 3

		樹脂	樹脂量 (重量部)	B-1 (重量部)	C-1 (重量部)	D-1 (重量部)	D-2 (重量部)
実施例	1	A-1	100	3	0.2	450	150
	2	A-2	100	3	0.2	450	150
	3	A-3	100	3	0.2	450	150
	4	A-4	100	3	0.2	450	150
	5	A-5	100	3	0.2	450	150
	6	A-6	100	3	0.2	450	150
	7	A-7	100	3	0.2	450	150
	8	A-8	100	3	0.2	450	150
	9	A-9	100	3	0.2	450	150
	10	A-10	100	3	0.2	450	150
	11	A-11	100	3	0.2	450	150
	12	A-12	100	3	0.2	450	150
	13	A-13	100	3	0.2	450	150
	14	A-14	100	3	0.2	450	150
	15	A-15	100	3	0.2	450	150
	16	A-16	100	3	0.2	450	150
	17	A-17	100	3	0.2	450	150
	18	A-18	100	3	0.2	450	150
	19	A-19	100	3	0.2	450	150
	20	A-20	100	3	0.2	450	150
	21	A-21	100	3	0.2	450	150
	22	A-22	100	3	0.2	450	150
	23	A-23	100	3	0.2	450	150
	24	A-24	100	3	0.2	450	150
	25	A-25	100	3	0.2	450	150
	26	A-26	100	3	0.2	450	150
比較例	1	AC-1	100	3	0.2	450	150

表 4

		PB (°C)	PEB (°C)	感度 (J/m ²)	LER (nm)	分子量間ロット間差 (σ)
実施例	1	110	110	25.5	5.6	58
	2	110	110	25	5.1	45
	3	110	110	27	5.9	187
	4	110	110	22	5.8	115
	5	110	110	23	6	115
	6	110	110	21	5.8	100
	7	130	130	20	5.4	152
	9	130	130	24	5.7	182
	9	130	120	22	5.8	182
	10	110	110	26	6	207
	11	110	110	24	6.1	152
	12	110	110	23	5.4	58
	13	110	110	22	5.5	182
	14	110	110	22	5.5	115
	15	110	110	20	5.8	115
	16	130	130	27	6	207
	17	130	130	25	5.7	182
	18	130	130	27	5.3	130
	19	130	130	22	5.7	152
	20	130	130	25	5.5	187
	21	130	130	23	6	152
	22	130	130	23	5.4	207
	23	110	110	22	5	45
	24	130	130	25	6	115
	25	110	130	22	5	123
	26	110	130	25	6.2	156
比較例	1	130	130	26	6.7	305

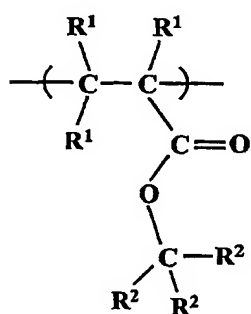
産業上の利用可能性

- 5 本発明の本発明の感放射線性樹脂組成物は、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、レジスト溶剤への溶解性に優れ、現像後のパターン側壁のラフネスを低減できるので、今後さらに微細化が進むと予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用できる。

請求の範囲

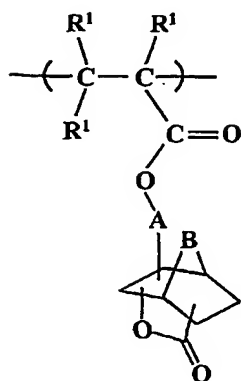
1. アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、

前記酸解離性基含有樹脂は、下記式(1)で表される繰り返し単位を含み、重量平均分子量と数平均分子量との比(重量平均分子量/数平均分子量)が1.5よりも小さいことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

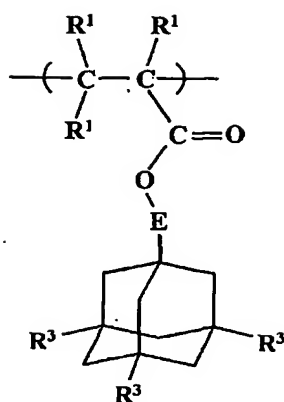


(1)

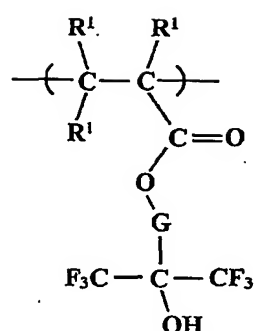
- 10 (式(1)において、 R^1 は互いに独立に水素、メチル基、トリフロロメチル基あるいはヒドロキシメチル基を表し、 R^2 は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつ R^2 の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの R^2 が相互に結合して、それ
- 15 ぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^2 が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。)
- 20 2. 前記酸解離性基含有樹脂は、式(1)で表される繰り返し単位とともに、式(2)ないし式(7)で表される繰り返し単位群からなる少なくとも1つの繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。



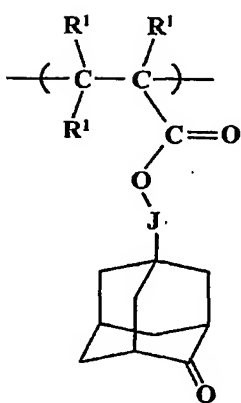
(2)



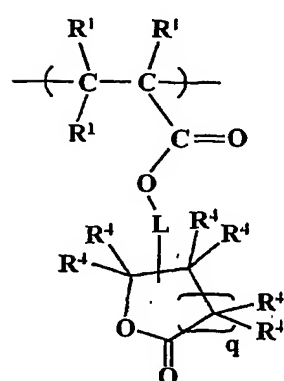
(3)



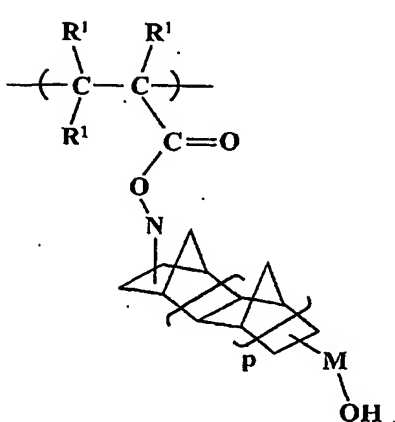
(4)



(5)



(6)



(7)

(式 (2) ~ 式 (7) において

R^1 は互いに独立に水素、メチル基、トリフロロメチル基あるいはヒドロキシメチル基を表し、

- 5 A は単結合もしくは炭素数 1 ~ 6 の置換基を有していてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、モノまたはジアルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表し、

B は単結合もしくは炭素数 1 ~ 3 の置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキルオキシ基、酸素原子を表し、

- 10 E は単結合もしくは炭素数 1 ~ 3 の 2 価のアルキル基を表し、

R^3 は相互に独立に水酸基、シアノ基、カルボキシル基、 $-COOR^6$ 、または $-Y-R^6$ を表し、 R^5 は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数 3 ~ 20 の脂環式のアルキル基、Y は相互に独立に単結合もしくは炭素数 1 ~ 3 の 2 価のアルキレン基を表し、 R^6 は相互に独立に

水素原子、水酸基、シアノ基、または $-COOR^7$ 基を表し、少なくとも1つの R^3 が水素原子ではなく、 R^7 は、水素原子あるいは炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数3～20の脂環式のアルキル基を表し、

Gは単結合、炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数4～20の脂環式炭化水素基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表し、

J、L、N、Mはそれぞれ独立して、単結合、炭素数1～20の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表し、pは0または1であり、

10 R^4 は水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、炭素数3～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成したものを表し、qは1または2である。）

3. 前記酸解離性基含有樹脂は、前記式(2)ないし式(7)で表される繰り返し単位群からなる少なくとも1つの繰り返し単位が式(2)で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項2記載の感放射線性樹脂組成物。

4. 前記繰り返し単位(1)の割合は、全繰り返し単位に対して、15～70モル%であることを特徴とする請求項2または請求項3記載の感放射線性樹脂組成物。

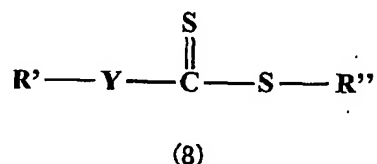
5. 前記酸解離性基含有樹脂は、該樹脂を構成する各繰り返し単位がランダムに重合された重合体であることを特徴とする請求項4記載の感放射線性樹脂組成物。

6. 前記酸解離性基含有樹脂がリビングラジカル重合開始剤を用いて得られる重合体であることを特徴とする請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

7. 前記リビングラジカル重合開始剤は、遷移金属錯体と有機ハロゲン化合物と、

ルイス酸またはアミンとの混合物であることを特徴とする請求項 6 記載の感放射線性樹脂組成物。

8. 前記リビングラジカル重合開始剤は、式 (8) で表される化合物であることを特徴とする請求項 6 記載の感放射線性樹脂組成物。



(式 (8) において、R' はエステル基、エーテル基、アミノ基、アミド基を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルキル基またはアリール基を表し、Y は単結合、酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を表し、R'' はエステル基、エーテル基、アミノ基を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 15 のアルキル基またはアリール基を表す。)

9. 前記リビングラジカル重合開始剤を熱ラジカル発生剤により末端処理したことを特徴とする請求項 7 または請求項 8 記載の感放射線性樹脂組成物。

10. 前記感放射線性酸発生剤がトリフェニルスルホニウム塩化合物、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物およびトリ(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム塩化合物から選ばれた少なくとも一つを含む請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物。

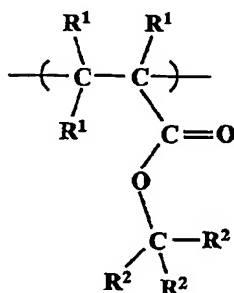
11. 前記感放射線性樹脂組成物は、さらに酸拡散制御剤が配合され、該酸拡散制御剤として、含窒素有機化合物を含有する請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物。

[2004年4月20日(20.04.04)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1は補正された；出願当初の請求の範囲6は取り下げられた；出願当初の請求の範囲7-11は請求の範囲6-10に番号が付け替えられた。

他の請求の範囲は変更なし。(4頁)]

1. アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性であって酸の作用によりアルカリ易溶性となる酸解離性基含有樹脂と、感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物であって、

前記酸解離性基含有樹脂は、下記式(1)で表される繰り返し単位を含み、重量平均分子量と数平均分子量との比(重量平均分子量/数平均分子量)が1.5よりも小さく、リビングラジカル重合開始剤を用いて得られることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。



(1)

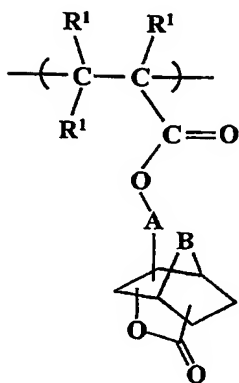
10

15

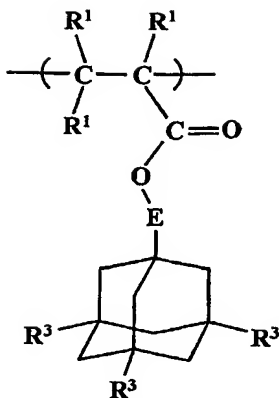
(式(1)において、 R^1 は互いに独立に水素、メチル基、トリフロロメチル基あるいはヒドロキシメチル基を表し、 R^2 は相互に独立に炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体または炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を表し、かつ R^2 の少なくとも1つが該脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つの R^2 が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子とともに炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^2 が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を表す。)

20

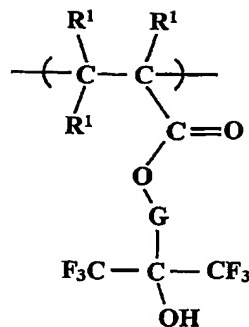
2. 前記酸解離性基含有樹脂は、式(1)で表される繰り返し単位とともに、式(2)ないし式(7)で表される繰り返し単位群からなる少なくとも1つの繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。



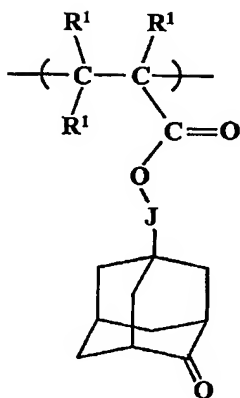
(2)



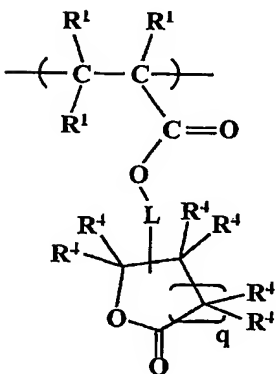
(3)



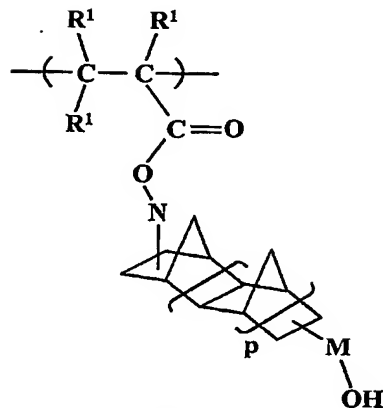
(4)



(5)



(6)



(7)

(式 (2) ~ 式 (7) において

R¹ は互いに独立に水素、メチル基、トリフロロメチル基あるいはヒドロキシメチル基を表し、

A は単結合もしくは炭素数 1 ~ 6 の置換基を有していてもよい直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基、モノまたはジアルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表し、

B は単結合もしくは炭素数 1 ~ 3 の置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキルオキシ基、酸素原子を表し、

E は単結合もしくは炭素数 1 ~ 3 の 2 価のアルキル基を表し、

R³ は相互に独立に水酸基、シアノ基、カルボキシル基、-COOR⁵、または-Y-R⁶ を表し、R⁵ は水素原子あるいは炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数 3 ~ 20 の脂環式のアルキル基、Y は相互に独立に

単結合もしくは炭素数 1 ～ 3 の 2 価のアルキレン基を表し、 R^6 は相互に独立に水素原子、水酸基、シアノ基、または $-COOR^7$ 基を表し、少なくとも 1 つの R^3 が水素原子ではなく、 R^7 は、水素原子あるいは炭素数 1 ～ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、または炭素数 3 ～ 20 の脂環式アルキル基を表し、

- 5 G は単結合、炭素数 1 ～ 6 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基または炭素数 4 ～ 20 の脂環式炭化水素基、アルキレングリコール基、アルキレンエステル基を表し、

J、L、N、M はそれぞれ独立して、単結合、炭素数 1 ～ 20 の置換基を有していてもよい直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基、アルキレングリコール基、

- 10 アルキレンエステル基を表し、p は 0 または 1 であり、

R^4 は水素原子、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、炭素数 3 ～ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成したものを表し、q は 1 または 2 である。）

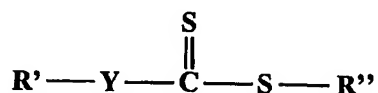
- 15 3. 前記酸解離性基含有樹脂は、前記式 (2) ないし式 (7) で表される繰り返し単位群からなる少なくとも 1 つの繰り返し単位が式 (2) で表される繰り返し単位であることを特徴とする請求項 2 記載の感放射線性樹脂組成物。

- 20 4. 前記繰り返し単位 (1) の割合は、全繰り返し単位に対して、15 ～ 70 モル%であることを特徴とする請求項 2 または請求項 3 記載の感放射線性樹脂組成物。

- 25 5. 前記酸解離性基含有樹脂は、該樹脂を構成する各繰り返し単位がランダムに重合された重合体であることを特徴とする請求項 4 記載の感放射線性樹脂組成物。

6. 前記リビングラジカル重合開始剤は、遷移金属錯体と有機ハロゲン化合物と、ルイス酸またはアミンとの混合物であることを特徴とする請求項 1 記載の感放射線性樹脂組成物。

7. 前記リビングラジカル重合開始剤は、式(8)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。



(8)

- 5 (式(8)において、R'はエステル基、エーテル基、アミノ基、アミド基を含んでいてもよい炭素数1～15のアルキル基またはアリール基を表し、Yは単結合、酸素原子、窒素原子、または硫黄原子を表し、R''はエステル基、エーテル基、アミノ基を含んでいてもよい炭素数1～15のアルキル基またはアリール基を表す。)

10

8. 前記リビングラジカル重合開始剤を熱ラジカル発生剤により末端処理したことを特徴とする請求項6または請求項7記載の感放射線性樹脂組成物。

9. 前記感放射線性酸発生剤がトリフェニルスルホニウム塩化合物、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩化合物およびトリ(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム塩化合物から選ばれた少なくとも一つを含む請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

10. 前記感放射線性樹脂組成物は、さらに酸拡散制御剤が配合され、該酸拡散制御剤として、含窒素有機化合物を含有する請求項1記載の感放射線性樹脂組成物。

条約第19条(1)に基づく説明書

補正後の請求の範囲1は、リビングラジカル重合開始剤を用いて得られる酸解離性基含有樹脂であることを明確にした。引用例JP2002-3533A、同
5 JP2002-251009Aおよび同JP2002-155118Aはリビングラジカル重合開始剤について開示していない。引用例JP2002-80523A、同JP2000-515181および同JP2000-119307Aは請求の範囲1に記載の式(1)で表される繰り返し単位を含み、重量平均分子量と数平均分子量との比が1.5よりも小さい酸解離性基含有樹脂の合成につい
10 ては開示も示唆もされていない。

補正後の請求の範囲1記載の感放射線性樹脂組成物は、レジスト溶剤への溶解性に優れ、かつパターン側壁の僅かなラフネスの低減に効果がある。